

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**Produção e caracterização de compostos à base de
 MgB_4O_7 para aplicação em dosimetria**

Luiza Freire de Souza

Orientadora: Dra. Divanízia Nascimento Souza

LUIZA FREIRE DE SOUZA

**Produção e caracterização de compostos à base de
 MgB_4O_7 para aplicação em dosimetria**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte do requisito para obtenção do título de Doutora, área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Dra. Divanília Nascimento Souza

Aos meus pais, Carlos e Lúcia, as minhas
queridas irmãs Ju e Mari e ao meu Augusto.

AGRADECIMENTOS

Dedico o presente trabalho, em especial, a minha querida família pelo amor incondicional e pelo incentivo maior sempre, em especial, aos meus pais Carlos e Lúcia, as minhas irmãs Marina e Julianna e as minhas tias queridas Dezinha e Ada.

Aos meus anjos que me guiam e me iluminam em todos os momentos: O vovô Talcides, vovó Ortélia e Chiquinha.

Agradeço, com muito amor, ao meu companheiro Augusto que vem percorrendo comigo essa grande jornada, sendo um dos meus maiores incentivadores, te amo.

Agradeço de forma especial a minha querida orientadora, Dra. Divanízia, por todas as oportunidades, dedicação e generosidade. Sentirei muito a sua falta.

Aos meus queridos professores, coorientadores e amigos, em especial, à Dra. Susana e ao Dr. d'Errico, pela confiança, carinho e por terem me proporcionado a melhor experiência que eu já vivi.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela colaboração no presente trabalho, em especial à Dra. Linda Caldas e à Dra. Patrícia Lara Antônio.

Ao laboratório do Dr. d'Errico no Departamento de Radiologia Diagnóstica da Universidade de Yale, nos Estados Unidos. Agradeço especialmente à grande amiga e técnica assistente do Prof. d'Errico, Margarita Gattas-Sethi por toda a colaboração no presente trabalho.

Ao Dr. Joe Albanese e Dr. Paul Bongiorno do Departamento de Radiologia Terapêutica da Universidade de Yale.

Aos amigos queridos da Pós-graduação: Jerre, João, Davi, Thiago, Raimundo, Benjamim, Claudiane, Héstia, Danilo e Fernanda, William, Rogério, Walmir e Raquel Aline.

Aos amigos mais fiéis que a vida pode me proporcionar, em especial: Daniela, Lícia, Marina, Carla, Ione e André Magão.

A Universidade Federal de Sergipe e a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum-para si mesmo ou para os outros- abandoná-lo quando assim ordena o seu coração. [...] Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o tantas vezes quantas julgar necessárias... Então, faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: possui este caminho um coração? Em caso afirmativo, o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma.

Carlos Castañeda, *The teachings of Don Juan*

RESUMO

Muitos materiais com propriedades luminescentes são utilizados para dosimetria das radiações ionizantes através da técnica da termoluminescência (TL) e da luminescência ópticamente estimulada (LOE). Os detectores à base de fluoreto de lítio (LiF), o sulfato de cálcio (CaSO_4) e o óxido de alumínio (Al_2O_3), dopados ou codopados com diversos elementos, são os dosímetros comerciais TL ou LOE mais utilizados atualmente. Porém, diversas pesquisas estão focadas para o desenvolvimento de novos materiais TL/LOE com intuito de aprimorar as propriedades dosimétricas, tendo em vista que nenhum dosímetro TL/LOE possuem todas as características ideais para a monitoração da radiação. Neste contexto, o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7), que tem sido apresentado na literatura como um material para dosimetria TL, foi investigado. Como não há relatos sobre a caracterização estrutural desse material nem quanto à sua aplicabilidade em dosimetria LOE, a proposta do presente trabalho foi desenvolver compostos à base de MgB_4O_7 , com diferentes dopagens, através da síntese de estado sólido. Foi realizada a caracterização estrutural, ótica, TL e LOE do composto para se verificar a viabilidade dele para aplicações em dosimetria das radiações. Inicialmente, foi determinada a temperatura e o tempo de calcinação para a formação do MgB_4O_7 , com uso de análises térmicas e difratometria de raio X (DRX). Foram produzidos, na forma de pó, os compostos: MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$. Para a análise TL e LOE, foram produzidas pastilhas sinterizadas a 950 °C por 2 horas. Os resultados de radioluminescência (RL) dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ mostram emissões em 490, 590, 670 e 760 nm. Para o compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ foi observada uma larga banda de emissão RL na região do ultravioleta. Com os resultados obtidos da caracterização TL, também foram discutidos aspectos como: efeito das sinterizações e das concentrações de dopantes nas emissões, influência dos dopantes e do codopante Li na matriz MgB_4O_7 , tratamento térmico de reutilização, reprodutibilidade do sinal TL, curva dose-resposta, sensibilidade relativa e foram feitas análises dos parâmetros cinéticos das curvas de emissões TL. As análises LOE dos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$ indicaram que os compostos apresentaram alta seção de choque para fotoionização para o comprimento de onda emitido por LEDs azuis, e que dos três compostos analisados o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ apresentou maior sensibilidade LOE. Os métodos de aquecimentos parciais e limpeza parcial permitiram elucidar a fenomenologia LOE nos compostos.

Palavras-chave: tetraborato de magnésio, dopagens, termoluminescência, caracterização estrutural e luminescência ópticamente estimulada.

ABSTRACT

Many materials with luminescent properties are used for ionizing radiation dosimetry through the thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques. Detectors based on lithium fluoride (LiF), calcium sulphate (CaSO_4) and aluminum oxide (Al_2O_3), doped or codoped with various elements, are the TL or OSL commercial dosimeters most widely used currently. However, several researches are focused to the development of new TL /OSL materials aiming to enhance the dosimetric properties, since no TL/OSL dosimeter has all the ideal characteristics for monitoring radiation. In this context, magnesium tetraborate (MgB_4O_7), which has been presented in the literature as a material for TL dosimetry, was investigated in this work. As there are no reports on the structural characterization of this material or regarding its applicability in OSL dosimetry, the proposal of the present work was to develop compounds based on MgB_4O_7 , with different doping, by solid state synthesis. It was made the structural, optical, TL and OSL characterization of the compound to verify its feasibility for application in radiation dosimetry. Initially, it was determined the calcination temperature and time for MgB_4O_7 formation, with the use of thermal analyses and x ray diffraction. We produced , in powder form, the compounds: MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$. For TL and OSL analyses it were produced pellets sintering at 950 °C for 2 hours. The radioluminescence (RL) results from the $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ composites shows wavelength emissions at 490, 590, 670 and 760 nm. For $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ composites, we observed a wide emission band in the ultraviolet region. With the results obtained from the TL characterization, we also discuss aspects such as: effect of sintering and dopant concentrations in emissions, influence of doping and codoping with Li in MgB_4O_7 matrix, thermal treatment reuse, TL signal reproducibility, dose response curve, relative sensitivity and we analyzed the kinetic parameters of the TL emission curves. The OSL analyses of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$ indicate that the compounds have high cross section for photoionization to the wavelength emitted by blue LEDs, and from three compounds analyzed the $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ showed greater sensitivity. Partial preheating and partial cleaning methods allowed to elucidate the OSL phenomenology in compounds.

Keywords: magnesium tetraborate, dopants, thermoluminescence, structural characterization and luminescence optically stimulated.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1- Predominância das interações dos fótons com a matéria em função da energia e do Z_{eff} (TAUHATA <i>et al.</i> , 2003).....	30
Figura 2- Estrutura cristalina do sal de cozinha (NaCl). (BLEICHER, 2000)	32
Figura 3- Defeitos pontuais encontrados em cristais. (1) Vacâncias de rede, (2) auto intersticiais e (3) substitucionais.....	33
Figura 4- Estrutura cristalina do MgB_4O_7 ou SrB_4O_7 . Cada átomo boro é coordenado por 3 ou 4 átomos de oxigênio.....	34
Figura 5- Transições eletrônicas envolvidas na luminescência em um sólido cristalino em que o processo:1(a-c) representa a recombinação de cargas via defeitos na BP; 2 (a-b) a recombinação direta interbandas, que conduz à luminescência intrínseca; e 3 representando a recombinação intrabandas (McKEEVER <i>et al.</i> ,1995).....	37
Figura 6- Representação do modelo de bandas para o fenômeno TL. (1) irradiação da matriz com liberação de cargas e captura destas nas armadilhas de elétrons e de buracos; (2) liberação de cargas das armadilhas, através de estímulo térmico; e (3) recombinação de cargas nos CR e emissão luminosa (CAMPOS, 1998).....	38
Figura 7- Curvas de emissão TL de um material hipotético, calculadas a partir do modelo de cinética de primeira ordem; ii) para cinética de segunda ordem (McKEEVER, 1985).	42
Figura 8- Pico TL isolado, com destaque aos parâmetros: δ , ω , τ . I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico; T_1 e T_2 são as temperaturas associadas à metade da intensidade máxima.	44
Figura 9- As três regiões típicas da curva dose resposta de um material hipotético. 1- Linear, 2- Supralinear e 3- de Saturação (Adaptado de Campos, 1998).....	46
Figura 10- Esquema representando um compartimento de DTA/TG com dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura; ΔT representa a diferença de temperatura entre os dois cadinhos (WENDHAUSEN <i>et al.</i> , 2009).	54
Figura 11- Modelo ilustrativo para a lei de Bragg (BLEICHER <i>et al.</i> , 2000).	55
Figura 12- Pó obtido após a homogeneização manual dos reagentes de partida, MgO e H_3BO_3 , e dopante Dy_2O_3	60

Figura 13- Fornos utilizados para as calcinações, sinterizações e tratamentos térmicos de reutilização dos compostos. (a) <i>EDG-1800</i> pertencente ao LFM/DFI; (b) <i>Thermolyne 47900</i> , pertencente ao Departamento de Radiologia Terapêutica, Universidade de Yale.	60
Figura 14- Peneiras comerciais utilizadas para o selecionamento dos grãos com aberturas de 150 μm	61
Figura 15- (a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço inox onde são produzidas as pastilhas de 3 mm de diâmetro.	61
Figura 16- Prensa Hidráulica onde o pastilhador é posicionado e submetido a pressão de 50 kgf/cm^2 para produção das pastilhas.	62
Figura 17– (a) Pastilha produzida no presente trabalho com 3 mm de diâmetro; (b) Dosímetros comerciais de LiF:Mg,Ti (1) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (2) e o de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ (3).....	62
Figura 18- (a) Patamares de temperatura e tempo utilizados para os testes de sinterização (950 °C por 2 horas). (b) Patamares para tratamento térmico de reutilização dos dosímetros de MgB_4O_7 (500 °C por 1 hora).	63
Figura 19- (a) Suporte de alumina onde eram posicionadas as pastilhas para sinterização e tratamento térmico de reutilização. (b) Forno 671 IRD/CNEN pertencente ao GMR/IPEN onde foram realizados os tratamentos térmicos de reutilização dos dosímetros durante experimentos no IPEN/USP.	64
Figura 20- Suporte com revestimento de PMMA, com 1 mm de espessura, utilizado para as irradiações com gama com Cs-137.....	65
Figura 21- Irradiadores gama de Co-60 e Cs -137 utilizados no trabalho. (a) Gamma cell de Co-60 (CTR/IPEN); (b) Fonte de ^{137}Cs LCI/GMR.	66
Figura 22- Fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ acoplada à leitora TL/LOE da Risø.....	66
Figura 23- Equipamento de DTA/TG, TA SDT 2960, pertencentes ao DFI/UFS. No detalhe, a visualização da parte interna do forno com o porta amostra e com o material de referência.	67
Figura 24- Parte externa (esquerda) e interna (direita) do equipamento de DRX Rigaku pertencente ao DFI/UFS.	68
Figura 25- Equipamento da JEOL onde foram feitas as imagens de MEV no presente trabalho	69
Figura 26- (a) Arranjo experimental para a aquisição dos espectros de RL; (b) Espectrômetro da Ocean Optics que é conectado à fibra e ao computador.	70

Figura 27– Leitoras TL da Harshaw da Thermo Scientific. (a) Modelo 3500, pertencentes ao GMR/IPEN. (b) Modelo 5500 pertencente ao Departamento de Radiologia Terapêutica da Universidade de Yale.....	71
Figura 28- (a) Leitora TL /LOE da Risø. (b) Carrossel onde podem ser posicionadas até 48 amostras do equipamento Risø.	72
Figura 29- Esquema ilustrativo dos principais elementos da Leitora LOE/TL.....	74
Figura 30- Curvas de DTA/TG após a mistura de reagentes MgO e H ₃ BO ₃	75
Figura 31- Difrátogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidos do banco de dados ICSD, após a homogeneização manual dos reagentes MgO e H ₃ BO ₃ (a), calcinação em 100 °C, 200 °C (b), 300 e 400 °C (c) por 7 horas.....	77
Figura 32– Difrátogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidos do banco de dados ICSD, após calcinação a 600 °C (a), 700 °C e 800 °C por 7 horas (b).	78
Figura 33– Difrátogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidas do banco de dados ICSD, após calcinação em 900 °C por 1 e 5 horas (a) e por 7 horas (b).	79
Figura 34 – Difrátogramas das pastilhas de MgB ₄ O ₇ obtidos (a) após a compactação do pó e (b) após a sinterização das pastilhas a 950 °C por 1 hora.	80
Figura 35 – DTA/TG da pastilha de MgB ₄ O ₇ após sinterização em 950 °C por 2 horas.....	81
Figura 36- (a) Micrografias (MEV) dos grãos de MgB ₄ O ₇ :Dy obtidas após a calcinação do composto a 900 °C por 7 horas. (b) Os grãos apresentam tamanho entre 75 e 150 µm e morfologia bastante irregular.....	82
Figura 37- Micrografias dos grãos de MgB ₄ O ₇ :Dy obtidos após a calcinação do composto a 900 °C por 7 horas. Nota-se, no detalhe, regiões esbranquiçadas localizadas em pontos específicos do grão.	82
Figura 38- Imagem de EDS do grão de MgB ₄ O ₇ :Dy. Foram identificados os elementos Mg (em roxo), O (em azul) e Dy (em verde).	83
Figura 39- (a) Imagem da pastilha de MgB ₄ O ₇ sem sinterização. (b) Imagem após a sinterização a 950 °C por 2 horas.	84
Figura 40- Imagem de MEV das pastilhas de MgB ₄ O ₇ :Dy após sinterização 950 °C por 2 horas. Pode-se notar as regiões formadas por aglomerados de partículas.	84

Figura 41- (a) Espectros de emissões RL dos compostos MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$. (b) Espectros de emissões RL $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$	85
Figura 42- Intensidade do pico TL, em 250 °C, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função da temperatura de sinterização das pastilhas, após irradiação com dose absorvida de 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs).	87
Figura 43- Intensidades TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ em função da concentração de dopante. Foram utilizadas concentrações variando de 0,1 % a 2 % de dopante na matriz do MgB_4O_7 . Todas as amostras foram irradiadas com uma dose absorvida de 5 Gy de radiação gama (^{60}Co).	89
Figura 44- Curvas de emissão TL de amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ln}$ (Ln = Dy, Ce, Nd), irradiados com 5 Gy (^{60}Co).	90
Figura 45- Mecanismo associado à emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$. Os símbolos ● e ○ representam os elétrons e buracos, respectivamente. (a) Durante a irradiação, elétrons e buracos são liberados na rede cristalina do MgB_4O_7 e capturados pelos sítios do BO_3^{3-} e Ce^{3+} , respectivamente; (b) Durante o estímulo térmico, os elétrons são liberados das armadilhas e se recombinam nos sítios dos íons de Ce^{4+} , formando o estado excitado do $(\text{Ce}^{3+})^*$ que retorna ao estado fundamental com emissões de fótons de luz (Adaptado de Yukihiro <i>et al.</i> , 2014).	91
Figura 46- Mecanismo associado à emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$, em que os símbolos ● e ○ representam os elétrons e buracos, respectivamente. (a) Durante a irradiação, elétrons e buracos são liberados na rede cristalina do MgB_4O_7 , e capturados pelos sítios do Dy/Nd^{3+} e BO_3^{3-} , respectivamente. (b) Durante o estímulo, os buracos são liberados dos centros BO_3^{2-} , e se recombinam nos sítios do Dy/Nd^{2+} , que retornam ao estado excitado do $(\text{Dy}/\text{Nd}^{3+})^*$ e o processo de relaxação até o estado fundamental é responsável pelas emissões do Dy/Nd^{3+} (Adaptação de Yukihiro <i>et al.</i> , 2014).	92
Figura 47- Curvas de emissão TL de amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ (a) ; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (b); e de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (c).	94
Figura 48- Resposta TL em função da temperatura de tratamento térmico de reutilização. Para o teste as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foram irradiadas com doses de 0,01, 1,0 e 100 Gy (a) e com doses de 1, 10 e 100 Gy para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (b) e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (c), em seguida foram feitas as leituras TL, tratamento térmico e leitura do <i>background</i>	95
Figura 49- Reprodutibilidade TL das pastilhas $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ irradiadas com 10 Gy de radiação gama (^{60}Co).	99

Figura 50- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ irradiadas com	100
Figura 51- Curva de emissão TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ após irradiação com 1 Gy de radiação gama de Co-60 e de Cs-137.	101
Figura 52- (a) Curva de emissão TL típica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$. (b) Curva dose-resposta das pastilhas, relativa à intensidade máxima do pico em 250 °C, quando irradiadas com radiação gama de ^{137}Cs (0,01 a 1 Gy) e ^{60}Co (3 Gy a 1 kGy). As retas tracejadas indicam um comportamento linear.	102
Figura 53- (a) Curva de emissão TL típica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.(b) Curva dose-resposta do pico TL em 290 °C após irradiação com ^{60}Co (1 Gy a 1 kGy). A reta tracejada indica um comportamento linear.	103
Figura 54- (a) Curva de emissão TL típica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$. (b) Curva dose-resposta do pico TL em 360 °C após irradiação com ^{60}Co (1 a 200 Gy). As retas tracejadas indicam um comportamento linear.	104
Figura 55- Sensibilidade TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e do dosímetro comercial TLD -100 quando expostos à radiação gama de ^{137}Cs	105
Figura 56- (a) Picos TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em 250 °C (523 K) e 420 °C (693 K).(b). Na representação dos picos está informado o fator geométrico (μ_g), que caracteriza cinética do processo TL e os parâmetros geométricos (ω, τ, δ) utilizados para determinação do μ_g	107
Figura 58– (a) Representação do método de ajuste da curva para o pico de emissão TL em 250 °C (523 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ supondo cinética de primeira ordem. (b) Ajuste do pico para ordem geral.	109
Figura 59 – (a) Método de ajuste da curva para o pico de emissão TL em 420 °C (693 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ supondo cinética de primeira ordem (b) Ajuste do pico para ordem geral.	110
Figura 60- (a) Método de ajuste da curva para o pico TL em 290 °C (563 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ supondo uma possível cinética de primeira ordem (b) Ajuste do pico para ordem geral.	110
Figura 61- (a) Método de ajuste da curva para o pico TL em 367 °C (640 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ supondo cinética de primeira ordem. (b) Ajuste do pico para ordem geral.	110
Figura 62- Curvas LOE das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (a), $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (b) e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (c) em função do tempo de estímulo, após irradiação com $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (1 a 10 Gy).	114

Figura 63- Comportamento LOE para os: $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, após irradiação com $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (5 Gy) e estímulo com LEDs azuis por 30 segundos.	115
Figura 64- Resposta LOE dos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em função da dose absorvida (1-10 Gy), para irradiação com radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) e estímulo através de LOE de modo contínuo.....	115
Figura 65- (a) Curvas de emissão TL, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, obtidas após a irradiação com uma dose de 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) ; primeiramente, a curva foi obtida sem estímulo ótico prévio e as curvas subsequentes foram obtidas após estímulo ótico (b) Redução a intensidade LOE em função do tempo de estímulo ótico.	116
Figura 66- (a) Curvas de emissão TL, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, obtidas após a irradiação com uma dose de 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$); primeiramente, a curva foi obtida sem estímulo ótico prévio e as curvas subsequentes foram obtidas após estímulo ótico (b) Redução da intensidade LOE em função do tempo de estímulo ótico.	117
Figura 67- (a) Resposta LOE das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ após aquecimentos parciais entre.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sumário das características TL dos MgB_4O_7 já investigados por outros autores. (a)PROKIC,1986; (b) PROKIC, 2000; (c) PROKIC, 2000; (d) PROKIC, 2006; (e) KAWASHIMA <i>et al.</i> , 2012; (f) ANNALAKSHMI <i>et al.</i> , 2013; (g) BAHL <i>et al.</i> , 2013.	26
Tabela 2- Número atômico efetivo (Z_{eff}) de alguns materiais (Adaptado de Bos, 2001).....	29
Tabela 3- Fenômeno da luminescência e seus respectivos métodos de excitação	36
Tabela 4- Valores para as constantes $C\gamma$ e $b\gamma$ referentes à Equação 15 para os casos de 1° e 2° ordem (McKeever,1985).	44
Tabela 5- Valores para as constantes $C\gamma$ e $b\gamma$ referente à Equação 15 para os casos de ordem geral (McKeever,1985).....	45
Tabela 6- Marca e grau de pureza dos reagentes, dopantes e co-dopantes utilizados para a produção do MgB_4O_7	58
Tabela 7- Materiais produzidos no presente trabalho e sua respectiva porcentagem de dopantes e codopantes	59
Tabela 8- Organização do experimento do tratamento térmico de reutilização dos dosímetros de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$	64
Tabela 9- Tratamentos térmicos de reutilização dos dosímetros comerciais e para os materiais produzidos no presente trabalho, que estão identificados com asteriscos. (Adaptação de Furetta, 2003).	97
Tabela 10- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$	98
Tabela 11- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$	98
Tabela 12- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$	99
Tabela 13- Sensibilidade relativa ao TLD-100 para alguns dosímetros comerciais e para os $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$ produzidos no presente trabalho	106
Tabela 14- Parâmetros cinéticos (b, E e s), obtidos por MFP e MAC, dos picos TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$	111

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	23
2.1 Gerais	23
2.2 Específicos	23
3. ESTADO DA ARTE	24
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
4.1 Interações da Radiação com a Matéria.....	28
4.2 Rede Cristalina	31
4.3 Defeitos em Cristais	32
4.4 Cristal de Tetraborato de Magnésio	34
4.5 Luminescência e Modelos de Bandas em Sólidos	35
4.6 Termoluminescência (TL).....	38
4.6.1 Curvas de Emissão TL	39
4.6.2 Modelos TL.....	39
4.6.3 Determinação dos parâmetros cinéticos.....	43
4.6.4 Dosimetria TL	45
4.7 Luminescência Oticamente Estimulada (LOE).....	49
4.8 Grandezas Dosimétricas	51
4.9 Análises Térmicas	53
4.10 Difração de Raios X (DRX)	54
4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5. MATERIAS E MÉTODOS	58
5.1 Produção das amostras por síntese de estado sólido	58
5.2 Sinterização e tratamento térmico de reutilização das pastilhas.	62
5.3 Sistemas de radiação	65
5.3.1 Irradiadores gama.....	65
5.3.2 Fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$)	66
5.4 Métodos analíticos	67
5.4.1 Análises térmicas	67
5.4.2 Difrátômetro de raios X (DRX)	67

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
5.4.4 Radioluminescência (RL)	69
5.4.5 Leitoras TL.....	70
5.4.6 Leitora LOE	73
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
6.1 Caracterizações das amostras	75
6.1.1 Análises térmicas (DTA/TG) e Difração de raios X (DRX).....	75
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
6.1.3 Radioluminescência (RL)	84
6.2 Termoluminescência	86
6.2.1 Efeito da sinterização na emissão TL.....	86
6.2.2 Emissão TL em função da concentração de dopante	89
6.2.3 Curvas de emissão TL.....	90
6.2.4 Efeito do codopante lítio na matriz do MgB_4O_7	93
6.2.6 Tratamento térmico de reutilização.....	95
6.2.7 Reprodutibilidade.....	97
6.2.8 Dependência da intensidade TL com a dose	100
6.2.9 Sensibilidade	105
6.2.10 Análise dos parâmetros cinéticos	106
6.3 Luminescência Ópticamente Estimulada	113
6.3.1 Análises das curvas de LOE.....	113
6.3.2 Dependência da emissão LOE em função da dose.....	115
6.3.3 Método de aquecimentos parciais e de limpeza parcial das armadilhas	116
7. CONCLUSÕES	119
7.1 Principais conclusões	119
7.2 Perspectivas.....	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÊNDICE	128

1. INTRODUÇÃO

A exposição à radiação ionizante proveniente de fontes naturais, diagnóstico médico, procedimentos radioterápicos, geração de eletricidade (usinas nucleares), indústrias e centros de pesquisas vem aumentando significativamente ao longo dos anos. Quando expostas a esse tipo de radiação, as células do corpo podem sofrer danos devido à ação de eventos físicos, químicos e biológicos, que começam com a interação da radiação com os átomos que formam essas células. A ionização dos átomos afeta as moléculas, que poderão causar lesões às células e, conseqüentemente, promover danos macroscópicos ao tecido e elevar os riscos de desenvolvimento de câncer. Assim, o uso seguro das radiações ionizantes requer o uso de detectores cada vez mais sensíveis, estáveis e reprodutíveis.

Atualmente, muitos detectores estão disponíveis no mercado (detectores a gás e cintiladores). A escolha de um detector depende de fatores, como, por exemplo, do tipo de radiação que se deseja medir, tamanho do campo de radiação, tipo de informação que se deseja obter e do intervalo de tempo de interesse para medir a radiação (detectores ativos ou passivos).

Os detectores ativos permitem a medição instantânea da radiação, ou seja, quantificam as radiações em um intervalo de tempo curto, como, por exemplo, os detectores a gás. Os detectores passivos podem registrar a radiação acumulada por um período longo de tempo, como de um mês no qual um trabalhador foi exposto à radiação (KITTEL, 1996; TURNER, 2007).

Dentre os detectores passivos estão os dosímetros termoluminescentes (TLD- *Thermoluminescent Dosimeter*) e os baseados no fenômeno da luminescência opticamente estimulada (LOE), com os quais se estima a grandeza radiológica dose absorvida, sendo peças fundamentais na proteção radiológica (McKEEVER, 2001; YUKIHARA *et al.*, 2013).

A técnica da termoluminescência é bastante abrangente e é aplicada em diversos campos, por exemplo em dosimetria ambiental, clínica (diagnóstico e radioterapia) e datação luminescente (BOS, 2001). Essa técnica é caracterizada pela emissão de luz por um material, previamente exposto à radiação, quando submetido a estímulo térmico, e a quantidade de luz emitida está relacionada à energia depositada, no material, pela radiação ionizante (dose absorvida).

Na técnica LOE o dosímetro, após ser exposto à radiação ionizante, é estimulado através de energia ótica (luz visível, infravermelho ou ultravioleta) e a intensidade de luz

emitida pelo dosímetro, assim como na TL, pode se relacionar com a dose de radiação absorvida (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). A dosimetria LOE é relativamente recente em comparação com a TL, os primeiros estudos com essa técnica foram em datação arqueológica, utilizando grãos de quartzo e feldspato, nos anos de 1990 (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003). Atualmente a técnica vem sendo utilizada em aplicações médicas, para dosimetria pessoal e dosimetria *in vivo* (ESTRO, 2001; DIPASQUALE *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2015).

Muitos materiais apresentam o fenômeno da luminescência, mas para que possam ser aplicados em dosimetria das radiações ionizantes devem apresentar uma série de pré-requisitos básicos. O desempenho de um dosímetro TL/LOE é medido por algumas propriedades de sua resposta TL, mas a importância relativa de cada uma dessas propriedades depende muito da aplicação (individual, ambiental, alta dose, “*in vivo*”). As propriedades gerais analisadas para verificar se um material pode ser aplicado em dosimetria TL/LOE são descritas a seguir (McKEEVER, 1985; 2001; McKEEVER e YUKIHARA, 2008)

- Alta sensibilidade a determinado campo de radiação;
- Sinal estável ao longo do tempo, ou seja, deve apresentar pouco decaimento do sinal TL/LOE (*fading*);
- Emissão TL, de preferência, entre 200 °C e 400 °C;
- Curva de emissão simples, de preferência com um único pico, para maior facilidade de operação e interpretação da leitura;
- Fácil tratamento térmico de reutilização;
- Resposta luminescente (TL/LOE) com pouca dependência da energia de radiação incidente;
- Intensidade TL/LOE, $I(t)$, que varie linearmente para a faixa de dose absorvida escolhida (D);
- Resistência a fatores ambientais;
- Baixo custo e facilidade de obtenção.

Encontrar um material que reúna todas as características descritas é uma tarefa árdua, por isso; atualmente, muitos esforços têm sido feitos para o estudo e desenvolvimento de novos materiais que sejam aplicados na dosimetria TL/LOE.

Os principais compostos TL utilizados em dosimetria pessoal atualmente são os à base de fluoretos de lítio (LiF:Mg,Ti), comercializados como TLD-100, TLD-600 e o TLD-700¹ (Thermo Scientific-USA), MCP-N (LiF:Mg,Cu,P) e MTS-N (LiF:Mg,Ti). Os dosímetros à base de LiF são bastante sensíveis à radiação ionizante, porém apresentam curto intervalo de linearidade em função da dose absorvida (10^{-6} a 10 Gy), limitando a sua aplicabilidade. Outros dosímetros utilizados são o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ (*Panasonic system*) (BHATT e KULKARNI, 2013).

No início do ano de 1990, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) produziu e comercializou, no Brasil, o TLD baseado no sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$), destinado à dosimetria das radiações X, gama e beta (CAMPOS, 1993). Apesar de ser um dosímetro extremamente sensível, cerca de 20 vezes mais sensível que o TLD-100, possui número atômico efetivo (Z_{eff}) alto, cerca de 12,5, o que faz com que a resposta TL do dosímetro apresente elevada dependência com energia da radiação incidente. Atualmente, o IPEN não comercializa mais esse tipo de detector.

O dosímetro LOE que apresenta maior destaque para monitoração pessoal é o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, introduzido no mercado em 1998 pela empresa americana *Landauer Inc.*, (www.landauerinc.com) (McKEEVER e YUKIHARA, 2008). Além do sinal LOE, o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ também emite sinal de radioluminescência (RL), que pode ser medido através de um sistema de fibras óticas acoplado ao dosímetro (ANDERSEN *et al.*, 2006; 2010). O sinal RL é utilizado para monitoração em tempo real da taxa de dose, e o sinal LOE é utilizado para estimativa de dose absorvida no paciente durante o tratamento de radioterapia (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outro material que apresenta importância na dosimetria LOE é o óxido de berílio (BeO), que possui Z_{eff} de 7,2 e armadilhas com alta seção de choque para fotoionização (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2010).

A técnica LOE, para a aplicação em dosimetria pessoal, ainda é bastante limitada pela falta de materiais que combinem características como elevada sensibilidade à radiação, alta eficiência para o estímulo óptico (centro de captura de carga que possuam alta seção de choque para luz) e baixo Z_{eff} .

Apesar da diversidade de dosímetros TL produzidos e comercializados, todos apresentam algum tipo de limitação, o que dificulta a aplicação simultânea de um deles em

¹ A diferença entre os TLD-100, TLD-600 e o TLD-700 está na concentração dos isótopos do lítio (^6Li e ^7Li). O TLD-100 contém 7,5 % de ^6Li e 92,5 % ^7Li , o TLD-600 tem na sua composição 95,6 % de ^6Li e 4,4 % de ^7Li e o TLD-700 possui 99,93 % ^7Li e 0,07 % ^6Li (McKeever, 1985)

diversas áreas (dosimetria ambiental, pessoal, altas doses). No caso da dosimetria LOE, a técnica é ainda afetada pela pouca diversidade de materiais disponíveis. Assim, os grupos de pesquisas em dosimetria TL e LOE são motivados para o desenvolvimento de novos materiais e para o aperfeiçoamento das características dos dosímetros já existentes.

O Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe conta com um grupo de dosimetria das radiações, que desenvolve e estuda materiais sintéticos e naturais com propriedades luminescentes e com aplicações em dosimetria. Alguns materiais estudados pelo grupo são: CaSO_4 dopado com nanopartículas de prata (JUNOT *et al.*, 2014), cristal espodumênio (D'AMORIM *et al.*, 2012), $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ aplicados para dosimetria de altas doses (SOUZA *et al.*, 2014; 2015) e vidros boratos aplicados em dosimetria LOE (MARINI *et al.*, 2015).

A busca por um dosímetro que reúna características como alta sensibilidade, baixo Z_{eff} e ampla faixa de linearidade para dose absorvida foi um dos motivos para maior aprofundamento nas análises do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7). O material apresenta Z_{eff} de 8,4, que é próximo ao do tecido mole ($Z_{\text{eff}}=7,5$); é cerca de 2 a 15 vezes mais sensível que o TLD-100; apresenta resposta TL linear para ampla faixa de dose absorvida (de μGy à kGy); facilidade de produção; baixo decaimento do sinal TL e é excelente para a detecção de radiação beta e gama (CAMPOS e FILHO, 1990; PROKIC, 1986; 2000)

O MgB_4O_7 produzido com boro enriquecido (boro-10), aumenta a possibilidade de aplicação do material em dosimetria de nêutrons. O boro natural tem em sua composição dois isótopos: o boro-10 (19,8 %) e o boro-11 (80,2%). O boro-11 possui secção de choque desprezível para nêutrons térmicos ($\sigma = 0.0055$ barns), mas o boro-10 possui alta secção de choque ($\sigma = 3837$ barns) (PROKIC, 2007; FERNANDES *et al.*, 2008).

As propriedades TL do MgB_4O_7 puro, dopado e codopado, têm sido descritas na literatura desde os anos 1980, porém os estudos estão focados apenas nas propriedades TL do MgB_4O_7 quando dopados com alguns elementos, como por exemplo, Tm (túlio), Dy (disprósio), Tb (térbio), Mn (manganês) e Na (sódio) (PROKIC, 1980;1986;2007; PROKIC e BOTTER, 1993; RAO *et al.*, 2009). Apesar das propriedades dosimétricas do MgB_4O_7 serem bem descritas na literatura, há muitos pontos que precisam ser analisados sobre o material como, por exemplo, estudos sistemáticos que descrevam os processos que dão origem às emissões TL/LOE (captura e recombinação de cargas), caracterização estrutural e efeito da síntese de produção nas propriedades finais do dosímetro.

O mecanismo de deposição da energia de radiação está diretamente relacionado com a composição estrutural do material. A estrutura cristalina de um composto pode ser controlada

através da escolha adequada da rota de produção, por isso é importante conhecer as relações entre os métodos de preparação e as propriedades TL/LOE do material. Por essas razões, o presente trabalho, além da caracterização TL e LOE, traz a proposta de análise estrutural do MgB_4O_7 .

A aplicação do dosímetro MgB_4O_7 para a técnica LOE é também algo inovador e de grandes perspectivas, pois além de possuir algumas vantagens em relação à técnica TL, conforme será apresentado na secção 4.7, o uso da LOE para dosimetria das radiações é limitado devido à pouca disponibilidade de materiais para a aplicação. Além de ser sensível a diferentes tipos de radiações (fótons, beta e nêutrons), o MgB_4O_7 consegue reunir muitos dos pré-requisitos necessários para aplicação em dosimetria, conforme descritos na presente secção.

Sendo assim, a análise estrutural do composto MgB_4O_7 e o estudo dosimétrico do MgB_4O_7 puro e com diferentes dopagens, através das técnicas LOE e TL, são as principais motivações do presente trabalho. Para isso, pretende-se avaliar a funcionalidade dos materiais produzidos como dosímetros para diferentes feixes de radiações (gama e beta) e de faixas de doses absorvidas, a fim de avaliar a aplicabilidade do MgB_4O_7 em dosimetria das radiações ionizantes.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 Gerais

Desenvolver compostos à base de MgB_4O_7 , com diferentes dopagens, através da síntese de estado sólido, a fim de estudá-los empregando as técnicas TL e LOE e verificar a sua viabilidade para aplicações em dosimetria das radiações.

2.2 Específicos

- Avaliar a viabilidade da síntese de estado sólido a altas temperaturas para a produção do MgB_4O_7 ;
- Caracterizar estruturalmente os compostos produzidos, com o uso de análises térmicas, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o efeito dos dopantes: cério (Ce), disprosio (Dy) e Nd (neodímio), na matriz do MgB_4O_7 ;
- Estudar o efeito do codopante lítio (Li) na matriz do MgB_4O_7 ;
- Analisar as características radioluminescentes dos compostos produzidos;
- Investigar, por meio das técnicas de TL e LOE, as propriedades dosimétricas do MgB_4O_7 .

3. ESTADO DA ARTE

Os primeiros estudos com o MgB_4O_7 foram realizados no Instituto de Ciências Nucleares Boris Kidric, em Vinča, na Sérvia, onde o composto foi dopado com os íons terras raras Dy e Tm e expostos a radiação gama (^{60}Co). As curvas de emissão TL dos dosímetros produzidos apresentaram pico intenso em 200 °C e sensibilidade 7 vezes maior que o TLD-100 (PROKIC, 1980), com emissões características do Dy^{3+} (verde – amarelo) e Tm^{3+} (azul).

Ao longo dos anos de 1980 foram analisadas as características do MgB_4O_7 quando dopado com outros terras raras, como térbio (Tb), Ce e samário (Sm) (PROKIC, 1986). Atualmente, o MgB_4O_7 dopado com Dy e codopado com sódio (Na), $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$, é o dosímetro padrão na Sérvia e é largamente aplicado para a monitoração pessoal em serviços médicos, indústria e institutos de pesquisa (PROKIC, 2007).

No Brasil, os primeiros estudos dosimétricos com a matriz MgB_4O_7 foram realizados no início do ano de 1990 no IPEN/USP, onde foram produzidas pastilhas a partir de mistura de pó de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ com Teflon, na proporção de 1(pó):2(Teflon). Esses dosímetros expostos à radiação gama (^{60}Co) apresentaram dois picos de emissão TL, o primeiro mais intenso em 200 °C e o segundo, de menor intensidade, em 350 °C (CAMPOS e FILHO, 1990).

Outras características do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, como análise do decaimento isotérmico do pico TL (8% em 3 meses), reprodutibilidade, avaliação da faixa de linearidade, também foram extensamente estudadas nos anos 1990 (PROKIC e BOTTER, 1993).

A influência do codopante lítio (Li) nas matrizes do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$, foram investigadas por Furetta *et al.* (2000). A sensibilidade dos dosímetros: $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb,Li}$ foram 3,0, 3,4 e 1,4 vezes mais intensas, respectivamente, que a dos dosímetros ativados apenas com um dopante e apresentaram sensibilidades 12, 15 e 2 vezes maiores em comparação com o TLD-100 (PROKIC, 2000). O codopante sódio (Na) aumentou em 15 vezes a sensibilidade do dosímetro $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em comparação com TLD-100.

Na primeira década do século XXI, uma nova geração de dosímetros à base de tetraborato de magnésio foi introduzida com a substituição do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ pelo $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$, o que possibilitou o aumento da faixa de linearidade da resposta TL em função da dose (10^{-5} - 5×10^2) para radiação gama (^{60}Co) (PROKIC, 2007).

Outros dopantes como cobre (Cu), manganês (Mn) e térbio (Tb) também demonstraram outras possibilidades como ativadores TL para a matriz do MgB_4O_7 . Os comportamentos TL dos dosímetros $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, foram estudados para radiação beta, e

apresentaram comportamento linear para a faixa de dose absorvida de 1 a 60 Gy, porém o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ se mostrou 2 vezes mais sensível em relação ao $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ (RAO *et al.*, 2009).

O efeito da concentração de dopante Tb, o espectro de emissão, a curva dose-resposta e emissão TL foram estudadas para o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$, quando irradiados com gama (^{60}Co) (KAWASHIMA *et al.*, 2014). O material produzido apresentou potencialidade para aplicação em dosimetria das radiações, pois possui alta sensibilidade para radiação gama (^{60}Co), curva de emissão TL com um pico e dose resposta linear entre 1 a 10 Gy.

O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ também foi produzido na forma de nanopartículas, através do método da combustão, e o comportamento TL do material foi estudado quando exposto à radiação gama, porém o dosímetro apresentou comportamento linear de resposta TL apenas para altas doses de radiação, de 10 a 5000 Gy (LOCHAB *et al.*, 2007; BAHL *et al.*, 2013)

As propriedades dosimétricas do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Gd,Li}$, tais como curva dose-resposta para radiação gama, espectro de emissão TL, decaimento isotérmico dos picos TL durante armazenamento (*fading*) e reprodutibilidade do dosímetro foram avaliadas por Annalakshmi *et al.* (2013). O material estudado apresentou pico de emissão TL em 250 °C, sensibilidade 5 vezes maior que o TLD-100 e curva dose-resposta linear de 10^{-3} a 10^3 Gy.

A Tabela 1 sumariza algumas das principais características TL dos dosímetros à base de MgB_4O_7 já produzidos até o presente momento.

Tabela 1- Sumário das características TL dos MgB_4O_7 já investigados por outros autores. (a) PROKIC, 1986; (b) PROKIC, 2000; (c) PROKIC, 2000; (d) PROKIC, 2006; (e) KAWASHIMA *et al.*, 2012; (f) ANNALAKSHMI *et al.*, 2013; (g) BAHL *et al.*, 2013.

Material	Temperatura dos picos TL (°C)	Fading (3 meses)	Sensibilidade TL ($\text{TL} \times \text{mg}^{-1} \times \text{Gy}^{-1}$), relativa ao TLD-100	Método de produção	Faixa de Linearidade (Gy)
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^a$	200	2-5 %	6	Precipitação	8×10^{-5} - 50
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^a$	200	10 %	7	Precipitação	8×10^{-5} - 50
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Li}^b$	200	5%	12	Precipitação	10^{-6} - 40
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Na}^c$	200	8%	15	Precipitação	9×10^{-5} - 40
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Ca}, \text{Na}^d$	200/300	0	15	Precipitação	10^{-5} - 5×10^2
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^e$	220/330	----	----	Precipitação	1-10
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Gd}, \text{Li}^f$	250	10%	5	Síntese de estado sólido	10^{-3} - 10^3
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^g$ (nanomaterial)	200	7%	----	Combustão	10 - 5×10^3

O MgB_4O_7 é aplicado em dosimetria de nêutrons através de detectores *Albedo*, que são compostos por um par de dosímetros, o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Na}$ (boro natural), insensível a nêutrons, e o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Na}$ (enriquecido com ^{10}B), que é sensível a nêutrons. Ambos são igualmente sensíveis à radiação gama, e a subtração entre as emissões TL dos materiais é relacionada com a dose relativa à exposição por nêutrons. Este tipo de detector é aplicado para dosimetria pessoal em campos de radiações mistos (gama e nêutrons) em Vinča (PROKIC, 2007).

Na Tabela 1 também são informadas as principais rotas de produção do MgB_4O_7 , sendo que a precipitação é mais empregada. Por essa rota, os reagentes e dopantes são misturados em solução ácida e após alguns minutos o precipitado é formado. A síntese por precipitação é também aplicada para a produção de outros compostos, como por exemplo, fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fluoreto de lítio (LiF), sulfato de cálcio (CaSO_4) (AZORIN, 2014).

A síntese por combustão foi utilizada para a produção de nanopartículas. Nesse tipo de síntese, os reagentes e dopantes, em proporções estequiométricas, são misturados ao nitrato e à ureia, que auxiliam na reação. Para a formação do composto, a mistura é pré-aquecida e uma significativa quantidade de calor é gerada, devido à combustão da ureia e do nitrato. O calor gerado causa decomposição dos reagentes de partida e formação do nanocrystal (YUKIHARA

et al., 2013). Nanopartículas de MgB_4O_7 produzidas através da síntese por combustão apresentaram formato tubular, com espessura média de 40 nm e comprimento de 100 nm (BAHL *et al.*, 2013).

A síntese de estado sólido é outra rota alternativa para a produção de microcristais, a partir da mistura dos reagentes e dopantes, com a formação do composto em altas temperaturas. O processo é mais simples em comparação à precipitação e à combustão, pois não requer a adição de agentes que auxiliam na reação de formação do composto, porém requer o uso de altas temperaturas e longas durações para a calcinação. Por exemplo, a formação do triborato de lítio (LiB_3O_5) se dá a partir da calcinação a 750 °C por 14 horas e uma segunda calcinação a 710 °C durante 4 horas (PEKPAK *et al.*, 2010 ; SUBANAKOV *et al.*, 2014).

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na presente secção serão introduzidos os conceitos físicos relevantes para a execução do trabalho. Serão discutidos os principais modos de interação da radiação ionizante com a matéria, conceitos como rede cristalina e defeitos em cristais, luminescência, modelo de bandas dos sólidos, fenômenos TL e LOE e principais grandezas dosimétricas. Também serão definidas as técnicas de caracterização utilizadas, como, por exemplo, análise termodiferencial (DTA), termogravimétrica (TG), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e radioluminescência (RL) e as técnicas de luminescência (TL e LOE).

4.1 Interações da Radiação com a Matéria

A energia transferida da radiação incidente para a matéria pode provocar excitação ou ionização no átomo. Na excitação, a energia transferida não excede a energia de ligação do elétron (E_b), porém este ganha energia suficiente para ser deslocado de sua posição de origem (orbital), e ao retornar ao seu estado fundamental emite energia excedente, em forma de radiação X característica ou elétrons Auger. Se a energia transferida pela radiação incidente excede E_b , este pode ser ejetado do átomo, resultando em um átomo ionizado.

No processo de transferência de energia da radiação para a matéria, as radiações que têm carga, como elétrons, partículas (α), fragmentos de fissão, atuam por meio de seu campo elétrico transferindo energia para muitos átomos ao mesmo tempo e assim são chamadas de radiações diretamente ionizantes (KNOLL, 2000).

As radiações que não possuem carga como, as radiações eletromagnéticas e os nêutrons, são chamadas de indiretamente ionizantes e os principais mecanismos de interações dos estas radiações (radiação X e gama) com a matéria são através de espalhamento Rayleigh, espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares. Todas essas interações dependem da energia do fóton incidente ($E=h.v$) (OKUNO, 1998). As interações entre um composto com determinado Z_{eff} variam em função da energia do fóton. O Z_{eff} de um composto pode ser calculado através da Equação (1).

$$Z_{eff} = \sqrt[m]{\sum_i a_i z_i^m} \quad (1)$$

em que i representa os elementos constituintes do composto, a_i é fração do número total de elétrons associados ao elemento i e z_i é o número atômico de cada elemento i . A potência m é um parâmetro relacionado às possíveis interações entre um fóton, com energia E , e os elétrons de cada elemento (Z_i), ou seja, é a secção de choque do átomo, para cada tipo de interação. O valor m então varia em função da energia do fóton incidente, pois as probabilidades de ocorrência dos efeitos mudam. Por convenção, o valor de m está entre 3 e 4, sendo o valor 3,5 um valor razoável (SHIVARAMU e RAMPRASATH, 2000). A Tabela 2 apresenta valores de Z_{eff} de alguns materiais utilizados como dosímetros TL.

Tabela 2- Número atômico efetivo (Z_{eff}) de alguns materiais (Adaptado de Bos, 2001)

Material	Z_{eff}
BeO	7,21
Li₂B₄O₇	7,32
MgB₄O₇	8,50
CaSO₄	15,62
LiF	7,77
Al₂O₃	8,31
CaF₂	16,90

A água é a substância mais abundante nas células do tecido humano, logo, o Z_{eff} do tecido é equivalente ao da água, que é de 7,5, e os compostos que apresentam Z_{eff} próximos a esse valor, por exemplo, o BeO, Li₂B₄O₇, MgB₄O₇, LiF e o Al₂O₃ (Tabela 2), são definidos como materiais tecido-equivalentes. Para a dosimetria pessoal, o ideal é que os compostos utilizados sejam tecido-equivalentes, para que as interações entre as radiações e o dosímetro reproduzam com fidelidade as interações entre as radiações e o tecido humano.

A Figura 1 mostra a probabilidade de ocorrência dos principais mecanismos de interação em função do Z_{eff} e da energia dos fótons incidentes. O efeito fotoelétrico é predominante para as regiões de baixa energia e para compostos de elevado Z_{eff} . A probabilidade de ocorrência do efeito aumenta com o Z_{eff} (proporcional a Z^3) do absorvedor e diminui drasticamente com o aumento da energia do fóton incidente (proporcional a $1/E^3$).

Por este efeito, toda energia da radiação incidente ($E=h.v$), sendo h a constante de Planck e v a frequência do fóton, é absorvida por um elétron orbital, que está fortemente ligado ao átomo (geralmente na camada K ou L), que é ejetado (fotoelétron), com energia cinética igual à diferença de energia entre o fóton incidente e a energia de ligação do elétron

(E_b). Para a ocorrência do efeito fotoelétrico, a energia do fóton incidente deve ser maior ou igual à E_b .

Após a interação, a vacância deixada no orbital é preenchida por um elétron de uma camada externa; essa transição gera outra vacância que será preenchida novamente por um elétron de outro orbital mais externo. Para conservação de energia durante estas transições, a diferença de E_b dos elétrons é liberada em forma de radiação X característica ou de elétrons *Auger*. A emissão de elétrons *Auger* corresponde a uma forma alternativa de dissipação de energia, no qual a diferença de E_b das transições, ao invés de ser emitida na forma de radiação X característica, é transferida a um elétron orbital, que é ejetado.

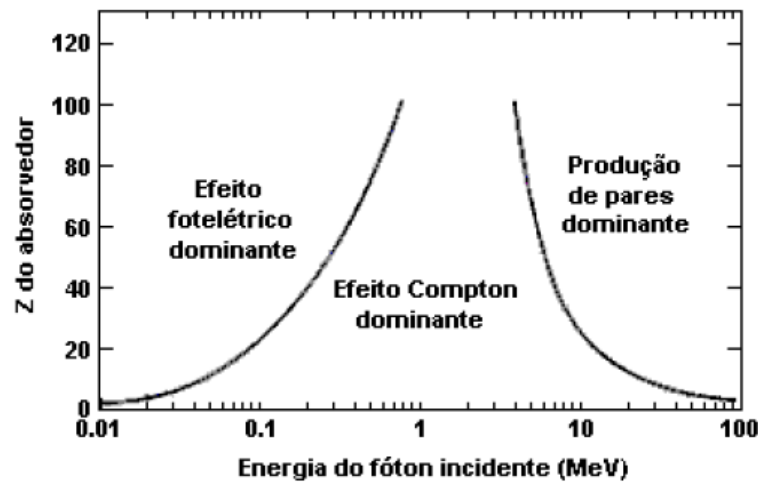


Figura 1- Predominância das interações dos fótons com a matéria em função da energia e do Z_{eff} (TAUHATA *et al.*, 2003).

Considerando-se o tecido humano ($Z_{\text{eff}} = 7,5$), o efeito Compton é a interação predominante para grande faixa de energia (0,02-30 MeV). No efeito, o fóton incidente de energia $h\nu_i$ interage com um elétron que está fracamente ligado ou com elétron de valência, de forma que transfere parte de sua energia para o elétron, ejetando-o do átomo. O fóton é espalhado com ângulo θ e energia $h\nu_f < h\nu_i$ (COMPTON, 1923; ATTIX, 1968). O efeito Compton geralmente ocorre quando a energia do fóton incidente é muito maior que a E_b do elétron, e a probabilidade de ocorrência do efeito é proporcional ao Z_{eff} do material absorvedor. Após a interação, o elétron ejetado perde energia cinética através de ionizações e excitações com outros átomos e o fóton espalhado pode atravessar o meio sem interagir ou pode interagir, novamente por efeito Compton, fotoelétrico e espalhamento Rayleigh.

Para energias de fótons acima 1,022 MeV a interação por produção de pares torna-se significativa, a depender do Z_{eff} do material absorvedor. Nesse efeito, os fótons interagem com o forte campo elétrico nuclear, sendo que a energia da radiação incidente é convertida em um

par elétron-pósitron. A massa de repouso de cada partícula produzida é de 0,511 MeV, por isso a energia limiar para ocorrência da interação é de 1,022 MeV. O elétron e o pósitron irão perder energia cinética, por excitações e ionizações com os elétrons dos átomos do meio.

Uma característica desejável para o dosímetro TL/LOE é que apresente comportamento semelhante ao do tecido humano, quando exposto à radiação, ou seja, com pouca dependência da energia das radiações incidentes. Para minimizar os efeitos da dependência energética, deve-se usar um dosímetro com Z_{eff} semelhante ao do tecido-equivalente (BOS, 2001). A absorção fotoelétrica é um efeito relevante em interações de radiações de baixas energias (<100 keV) e para compostos com alto Z_{eff} , de forma que o efeito traz grande deposição de dose local. Tal deposição decorre do fotoelétron ejetado no processo, e também das subsequentes emissões de raios X característicos ou elétrons *Auger*, que podem ejetar outros elétrons e, assim, depositar mais energia no meio, causando uma superestimativa de dose absorvida, que é um efeito indesejável para os dosímetros.

É importante ressaltar que neste estudo as irradiações dos compostos à base de MgB_4O_7 foram realizadas com fótons de energias de 0,66 e 1,25 MeV; para esta faixa de energia, o principal mecanismo de interação entre a radiação e os compostos aqui analisados é o efeito Compton. Além disso, foram realizadas irradiações com elétrons com energia média 0,8 MeV.

4.2 Rede Cristalina

Cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional, formando assim uma rede cristalina. Um exemplo simples é o do sal de cozinha, NaCl, cuja estrutura consiste em átomos de sódio e cloro dispostos de forma que um átomo de sódio terá sempre átomos de cloro como vizinhos e vice-versa, como mostrado na Figura 2. Porém, na prática, um arranjo cristalino perfeito é um conceito hipotético, uma vez que existe uma grande variedade de defeitos cristalográficos, ou seja, imperfeições geométricas no arranjo regular dos átomos em um sólido cristalino.

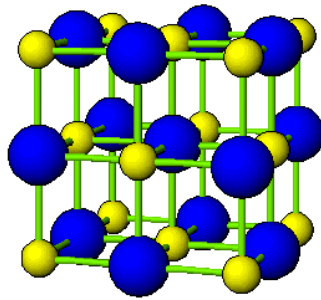


Figura 2- Estrutura cristalina do sal de cozinha (NaCl). (BLEICHER, 2000)

Em uma rede cristalina ideal, os elétrons estão sujeitos a um potencial periódico associado com o campo elétrico do arranjo regular dos íons na rede. Assim, os níveis de energia dos íons na rede podem, em princípio, ser calculados através da equação de Schrödinger, que para um potencial periódico, dá origem às bandas de energia de um sólido (KITTEL, 1996). As bandas de energia são formadas a partir de níveis discretos de energia de átomos isolados, que quando se juntam se desdobram em níveis $(2l + 1)N$, onde N é o número de átomos no cristal e $(2l + 1)$ é a degenerescência do orbital de cada nível, formando assim uma distribuição quase contínua de níveis de energia, através do sólido, denominada de bandas de energia (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

4.3 Defeitos em Cristais

Os defeitos nos cristais podem ser definidos como violações na periodicidade da rede cristalina, e em grau crescente de complexidade os defeitos estruturais podem ser classificados como defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos (KITTEL, 1996; STONEHAM, 2001).

Os defeitos podem ser originados de deslocamentos de átomos que compõem a própria rede cristalina (defeitos intrínsecos) ou podem envolver átomos diferentes daqueles que compõem a rede (defeitos extrínsecos). Normalmente, os defeitos podem ser divididos em vacâncias de rede, auto intersticiais (defeitos intrínsecos) e defeitos substitucionais (defeitos extrínsecos).

As vacâncias de rede são devido à ausência de átomos na rede cristalina, o defeito auto intersticial acontece quando um átomo do cristal está posicionado em um sítio intersticial que em circunstâncias normais estaria vago. Os substitucionais ocorrem quando átomos de

impurezas ou dopantes ocupam posições que seriam ocupadas por átomos da rede cristalina original [Figura 3].

Em cristais iônicos, os defeitos pontuais apresentam maior grau de complexidade pela necessidade de manter a neutralidade de cargas da rede cristalina. Se, num cristal iônico, um cátion se move para um interstício, cria-se uma vacância catiônica no local onde o íon se encontrava. Este par vacância-intersticial é designado por defeito Frenkel. Outro tipo de defeito bastante comum nos cristais iônicos é o defeito Schottky, formado pela ausência de dois íons de cargas contrárias, originando-se assim duas vacâncias formadas pelo par cátion-ânion na rede.

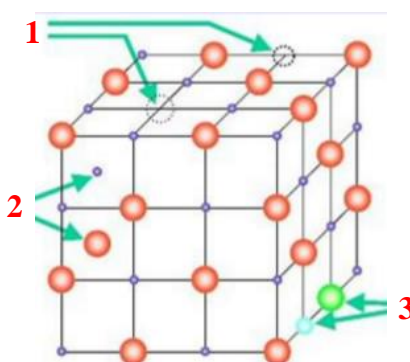


Figura 3- Defeitos pontuais encontrados em cristais. (1) Vacâncias de rede, (2) auto intersticiais e (3) substitucionais.

A princípio, um cristal ideal, sem imperfeições na rede cristalina, não apresenta efeito TL ou LOE. Geralmente, a observação dos efeitos luminescentes no MgB_4O_7 está associada a defeitos criados pela introdução de dopantes na rede (YUKIHARA *et al.*, 2014), que criarão níveis de energia possíveis na banda proibida, que poderão aprisionar as cargas dando origem às emissões luminescentes

Elementos do grupo dos íons terras raras são muito utilizados como dopantes nas matrizes dos dosímetros TL. Na tabela periódica eles correspondem aos elementos lantanídeos, que vão do lantânio (La) ao lutécio (Lu), acrescentados dos elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). A propriedade mais relevante dos elementos terras raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta e estrutura eletrônica de tipo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n 5d^{0-1}$ ($0 < n < 14$), podendo ser representada pela configuração do xenônio, $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$. Os orbitais 4f dos íons terras raras estão blindados pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$, de modo que os elétrons dos orbitais 4f têm fraca interação com o campo cristalino que o rodeia. As inúmeras transições ópticas entre os estados 4f têm feito dos lantanídeos os dopantes de maior popularidade para aplicações em materiais luminescentes (DIEKE, 1968).

De maneira geral, a luminescência observada nos íons terras raras surge de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^n$, que geralmente apresentam bandas de absorção mais estreitas. Também são observadas transições óticas do tipo $4f-5d$, que dão origem a bandas mais largas de absorção (MARTINS e ISOLANI, 2005).

No presente trabalho foram utilizados 3 terras raras para dopagem do MgB_4O_7 , sendo eles disprosio (Dy), cério (Ce) e neodímio (Nd). O estado de oxidação termodinamicamente mais estável para tais elementos é o trivalente (3+); no entanto, é possível encontrá-los no estado de oxidação divalente (2+ e 4+).

4.4 Cristal de Tetraborato de Magnésio

O borato de magnésio, também descrito como tetraborato de magnésio é um dos minerais de maior interesse para a indústria de cerâmicas. O boro e seus compostos possuem vasta gama de aplicações, que vão da produção de fibras e vidros até propósitos nucleares.

A abundância dos boratos, tanto sintéticos como naturais, está relacionada com a habilidade do boro em fazer ligações boro-oxigênio, formando assim grandes cadeias de compostos moleculares (CHUNG, 2010). A estrutura cristalina dos boratos é composta por blocos unitários de BO_3 (trigonal plana) e BO_4 (tetraédrica), de forma que os blocos podem se condensar, através de átomos de oxigênio, formando cadeias tridimensionais de grupos aniônicos de maior rigidez (CHUNG, 2010). A estrutura cristalina do tetraborato de estrôncio (SrB_4O_7) ou do MgB_4O_7 é mostrada na Figura 4, onde pode ser observado que os átomos de boro são coordenados por 3 ou 4 átomos de oxigênio.

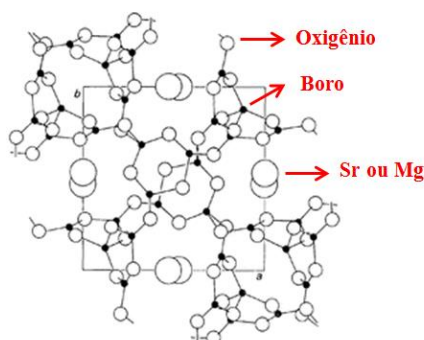


Figura 4- Estrutura cristalina do MgB_4O_7 ou SrB_4O_7 . Cada átomo boro é coordenado por 3 ou 4 átomos de oxigênio

Da família dos boratos, os mais aplicados na dosimetria são: os tetraboratos de magnésio (MgB_4O_7), o borato de bário (BaB_2O_4), o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e o triborato de lítio (LiB_3O_5) (PEKPAK *et al.*, 2010; ANISHIA *et al.*, 2011). Porém, o tetraborato de magnésio se destaca por não ser higroscópico, o que facilita a produção e o manuseio do material quando empregado como dosímetro.

Apesar do MgB_4O_7 ser um material com excelentes propriedades para a dosimetria TL, há poucos modelos que descrevem o processo de captura e recombinação de cargas, que dão origem às emissões luminescentes na matriz. O primeiro modelo para descrição de tal processo numa matriz de MgB_4O_7 foi proposto para o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$ por Porwal *et al.* (2005).

Os autores observaram com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica a destruição das linhas de BO_3^{2-} quando o material é aquecido entre 150-200 °C, que é a faixa de temperatura do pico de emissão TL (200 °C) do material. A partir dessa observação experimental, os autores propuseram que durante a irradiação o BO_3^{3-} estaria atuando como “centro de captura de buracos (h^+)”, formando assim os defeitos BO_3^{2-} ($\text{BO}_3^{3-} + h^+ \rightarrow \text{BO}_3^{2-}$).

E o íon terra rara, Tm^{3+} , estaria atuando como centro de captura para os elétrons ($\text{Tm}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Tm}^{2+}$). Os centros de captura de carga são normalmente chamados de armadilhas. Durante o processo de aquecimento, os “buracos” seriam liberados e se recombinariam com o Tm^{2+} , formando o estado excitado Tm^{3+} ($\text{Tm}^{2+} + h^+ \rightarrow \text{Tm}^{3+}$), que ao retornar ao estado fundamental liberaria um fóton de luz com energia h.v.

O segundo modelo foi apresentado por Yukihiro *et al.* (2014), os autores realizaram um estudo sistemático utilizando MgB_4O_7 produzido por síntese de combustão, empregando diferentes dopagens (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) e codopagens (Li e Na). Através de análises TL e RL os autores elucidaram alguns mecanismos físicos que dão origem ao fenômeno TL na matriz do MgB_4O_7 . Apesar de ser necessária validação adicional do modelo apresentado, com auxílio de técnicas complementares como a de fotoluminescência e a de ressonância paramagnética eletrônica, o trabalho é relevante, uma vez que exemplifica os efeitos dos principais dopantes comumente utilizados no composto.

4.5 Luminescência e Modelos de Bandas em Sólidos

A luminescência é um termo generalizado utilizado para o fenômeno de emissão radiação eletromagnética por uma substância, quando essa é excitada com algum tipo de energia. A luminescência pode ser classificada de acordo com o tipo de radiação utilizada como fonte de excitação [Tabela 3] e com o tempo (T_c) existente entre a excitação e a emissão

luminescente. Se a luminescência ocorre simultaneamente à excitação ($T_c \leq 10^{-8}$ segundos), o processo é chamado de fluorescência. Quando a luminescência ocorre lentamente, mesmo após a remoção da fonte de excitação, é denominado de fosforescência ($T_c \geq 10^{-8}$ segundos). A fosforescência pode ser subdividida em fosforescência de curto período ($T_c < 10^{-4}$ s) e fosforescência de longo período ($T_c > 10^{-4}$ s). A fluorescência e a fosforescência podem ainda ser discriminadas pelo efeito da temperatura sobre o decaimento da luminescência. A fluorescência é essencialmente independente da temperatura, ao passo que o decaimento fosforescente exibe uma forte dependência (McKEEVER, 1985; 1997).

Tabela 3- Fenômeno da luminescência e seus respectivos métodos de excitação

Fenômeno luminescente	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Catodoluminescência	Feixe de elétrons
Radioluminescência	Radiação Ionizante (raios X)
Termoluminescência	Radiação ionizante
Luminescência opticamente estimulada	Radiação ionizante
Triboluminescência	Energia mecânica

Os sólidos semicondutores e isolantes que emitem luz também podem ser denominados de fósforos ou luminofósforos. Nesse tipo de sólido, o fenômeno da luminescência pode ser explicado através das transições eletrônicas nas bandas de energia. No modelo, as bandas de energia permitidas para os elétrons (BV- banda de valência e BC – banda de condução) são separadas por uma banda de energia proibida para os elétrons (BP). Em um sólido cristalino perfeito não existem níveis de energia permitidos para elétrons na BP. Durante o equilíbrio termodinâmico (zero absoluto), todos os níveis de energia localizados na BV estão completamente preenchidos por elétrons, e os níveis energéticos da BC estão completamente vazios (McKEEVER *et al.*, 1995).

Quando o material é exposto à excitação, dependendo da energia da fonte, os elétrons localizados nos níveis da BV ganham energia suficiente para se deslocarem e mover-se na BC, deixando assim uma vacância na BV. A possível ejeção de elétrons da BV provoca uma mudança no estado de valência do átomo e a região de onde o elétron é ejetado é tratada como “buraco” (ausência de elétron ou vacância). Os elétrons e os buracos podem ser capturados pelos defeitos criados pela introdução de dopantes na rede, que criam níveis de energia na BP,

que atuarão tanto como armadilhas de elétrons (níveis próximos a BC), quanto de buracos (níveis próximos à BV).

De maneira geral, o processo de recombinação dos elétrons e dos buracos nas armadilhas dá origem aos fenômenos luminescentes no sólido. As armadilhas onde ocorrem os processos de recombinações de cargas com as respectivas emissões luminescentes são denominadas centros de recombinação (CR) ou centros luminescentes (CL) (BOS, 2001).

Vale ressaltar que a luminescência também pode estar associada a recombinações diretas de cargas na BV, processo chamado de transições interbandas [Figura 5 – 2 (a e b)], dando origem à luminescência intrínseca do sólido, ou até mesmo de recombinações dentro das bandas (BC e BV) [Figura 5- 3], processo chamado de recombinação intrabandas. Porém, para o fenômeno de radioluminescência (RL), TL e LOE as recombinações de cargas nas armadilhas da BP são os únicos relevantes [Figura 5- 1 (a-c)].

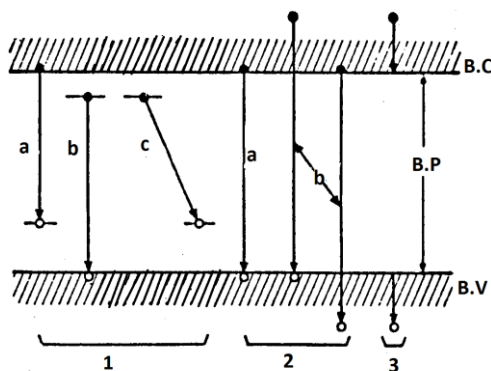


Figura 5- Transições eletrônicas envolvidas na luminescência em um sólido cristalino em que o processo:1(a-c) representa a recombinação de cargas via defeitos na BP; 2 (a-b) a recombinação direta interbandas, que conduz à luminescência intrínseca; e 3 representando a recombinação intrabandas (McKEEVER *et. al.*,1995).

O fenômeno de RL é a emissão de luminescência pelo sólido durante a exposição deste à radiação ionizante. Durante o processo, a radiação ionizante provoca excitação da rede cristalina hospedeira e formação de pares elétrons e buracos, que serão capturados por armadilhas de elétrons e buracos, respectivamente. A recombinação direta dessas cargas induz os elétrons da CR a estados excitados de energia, e esses retornarão ao estado fundamental, possivelmente, com emissão de fótons de luz com comprimentos de onda característicos dos níveis de energia de cada centro. Assim, é possível identificar os comprimentos de onda de emissão (λ) dos compostos se para a análise de RL fibras óticas forem acopladas ao sistema. Com isso, pode-se identificar, por exemplo, a natureza dos centros de recombinação responsáveis pela emissão luminescente no material.

4.6 Termoluminescência (TL)

O fenômeno TL é a emissão de luz termicamente estimulada após uma prévia absorção de energia de radiação. Esse fenômeno também pode ser descrito pelo modelo de bandas de um sólido. Pode-se, portanto, ordenar o processo TL em três etapas: (1) irradiação da matriz com liberação de cargas e captura destas nas armadilhas de elétrons e de buracos; (2) liberação de cargas das armadilhas, através de estímulo térmico; e (3) recombinação de cargas nos CR e emissão de luz [Figura 6].

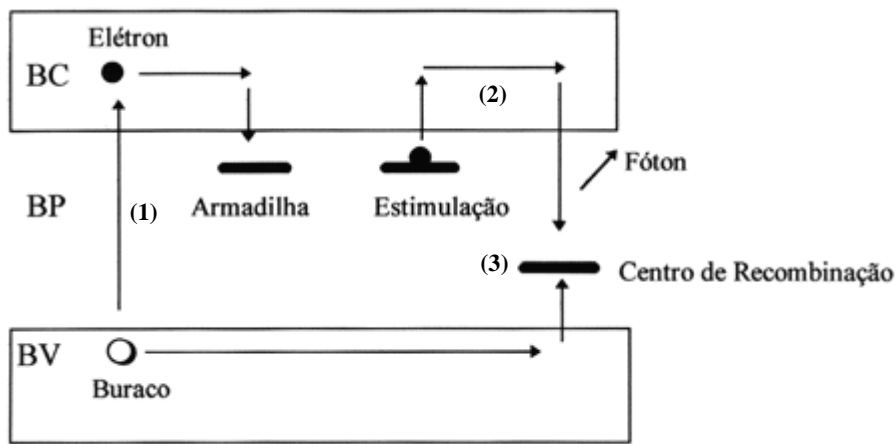


Figura 6- Representação do modelo de bandas para o fenômeno TL. (1) irradiação da matriz com liberação de cargas e captura destas nas armadilhas de elétrons e de buracos; (2) liberação de cargas das armadilhas, através de estímulo térmico; e (3) recombinação de cargas nos CR e emissão luminosa (CAMPOS, 1998).

A probabilidade de uma carga ser liberada da armadilha pode ser descrita pela equação de *Arrhenius* [Equação (2)], onde p é a probabilidade de escape por unidade de tempo e s é o fator de frequência ou fator de escape. Em um modelo simples, s é considerado constante (independentemente da temperatura), tendo um valor da ordem da frequência de vibração da rede, que está entre 10^{12} a 10^{14} s^{-1} . E é energia de ativação da armadilha (profundidade da armadilha na BP), k é a constante de Boltzmann, que tem o valor de $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$, e T é temperatura em kelvin.

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2)$$

Assim, a meia-vida dos elétrons ou buracos nos centros de captura depende da profundidade E desses centros. Se $E \gg kT_0$, onde T_0 é a temperatura em que ocorre a irradiação, as cargas permanecem nas armadilhas por um longo período de tempo, pois não possuem energia cinética suficiente para escapar. Elevando-se a temperatura do material, aumenta-se a

probabilidade de escape da carga, de forma que esta pode migrar para a BC, com probabilidade de se recombinar com um buraco ou ainda pode ser recapturada. Quando a recombinação ocorre com emissão de fóton (recombinações radiativas), o fenômeno TL é observado (McKEEVER, 1985).

4.6.1 Curvas de Emissão TL

A curva de emissão TL de um material é a representação da intensidade de luz em função da temperatura ou do tempo de aquecimento, sendo caracterizada por picos de emissão TL. Cada pico está relacionado com determinado tipo de armadilha de elétrons ou de buracos, sendo identificado, normalmente, pela temperatura em que ocorre o máximo da sua emissão.

Um aumento na temperatura de um material TL previamente irradiado faz crescer a probabilidade de recombinação de cargas, de forma que a intensidade TL atinge uma região de emissão máxima (pico de emissão) e em seguida decresce, devido à redução de cargas capturadas (HOROWITZ, 1984).

O aparato utilizado para a leitura TL é constituído basicamente de um dispositivo para aquecer a amostra e uma fotomultiplicadora para captar a luz emitida e amplificar o sinal TL. Ao ser aquecida, a amostra emite luz, que é captada pela fotomultiplicadora (*photomultiplier*-PMT).

PMT é um tubo a vácuo que inclui um ânodo, que opera normalmente com alta tensão, em torno de 1000 V, e um cátodo fotossensível, além de uma série de dinodos, os quais multiplicam os elétrons gerados no cátodo com a interação da luz. Os elétrons são atraídos pela voltagem positiva dos dinodos, gerando dois ou três elétrons emitidos para cada elétron que atinge um dinodo. Assim, milhares de elétrons alcançam o ânodo formando a corrente que será captada pelo sistema eletrônico de contagem. A intensidade da corrente é proporcional à intensidade de luz emitida pela amostra e, respectivamente, à dose de radiação recebida pela amostra.

4.6.2 Modelos TL

No presente tópico será discutido o modelo mais simples para o fenômeno TL, que envolve apenas um tipo de armadilha e um centro de recombinação. Porém, a curva de

emissão TL não necessariamente deve apresentar um único pico, mas a análise pode ser válida desde que os picos estejam suficientemente separados um do outro. Este tópico tem como fundamento os trabalhos de Horowitz (1984) e McKeever (1985).

Cinética de primeira e segunda ordens

No modelo de cinética de primeira ordem é assumido que, durante o processo de aquecimento, a recaptura das cargas nas armadilhas é nula. Nesse caso, as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade TL, $I(t)$, é proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados (dn) em função do tempo (dt).

O modelo também considera que essa taxa de variação é igual à quantidade de elétrons aprisionados nas armadilhas (n), multiplicada pela probabilidade de escape por unidade de tempo descrita na Equação 3; considerando essas condições, pode-se escrever que:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3)$$

Resolvendo a Equação diferencial 3, obtém-se a quantidade de elétrons nas armadilhas em um tempo t , $n(t)$, como mostra a Equação 4.

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt\right] \quad (4)$$

sendo n_0 a quantidade de elétrons em tempo inicial, $t=0$. Substituindo-se a Equação 4 em 3, obtém-se:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0 s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \times \exp\left[-s \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt\right] \quad (5)$$

Durante o aquecimento, a temperatura é aumentada linearmente em função do tempo, como o mostra a Equação 6.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

E através de operações matemáticas pode-se obter:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dn}{dT} \quad (7)$$

Logo, substituindo-se a Equação 7 em 5, chega-se à expressão descrita inicialmente que determina a intensidade TL para a cinética de primeira ordem (McKEEVER, 1985).

$$I(T) = n_0 s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \times \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (8)$$

A curva de emissão TL de cinética de primeira ordem geralmente apresenta formato assimétrico, sendo mais larga na parte inicial, ou seja, na parte ascendente da curva (região de baixas temperaturas) [Figura 7]. Outra característica importante é que, como na Equação 8, o n_0 atua apenas como uma constante multiplicativa, alterando apenas a escala de intensidade da emissão, a posição ou o formato do pico de emissão TL não são alterados com a dose de radiação absorvida.

A partir de modificações para o modelo de cinética de primeira ordem, chega-se ao modelo de cinética de segunda ordem, considerando-se que a probabilidade de recaptura de carga é dominante, ou seja, os elétrons termicamente estimulados podem ser recapturados várias vezes antes da recombinação no centro de luminescência, o que significa dizer que o elétron ao receber estímulo térmico tem dois caminhos prováveis. Assim, a taxa de liberação é proporcional a n^2 , como mostra a Equação 9.

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (9)$$

Mantendo-se a taxa de aquecimento β constante, é obtida a seguinte relação:

$$n(t) = n_0 \left[1 + n_0 s \int \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{-1} \quad (10)$$

E a intensidade $I(T)$, para o modelo de cinética de segunda ordem, é descrita como:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N \beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-2} \quad (11)$$

O tratamento matemático para as curvas do modelo de cinética de segunda ordem é mais complexo e não será detalhado no presente trabalho; maiores aprofundamentos acerca do tema podem ser encontrados nos trabalhos de (McKEEVER, 1997). A característica mais marcante de uma curva de emissão TL com cinética de segunda ordem é que ela apresenta maior simetria em relação às curvas de cinética de primeira ordem, devido à dependência da posição dos picos em relação à ocupação das armadilhas, através do fator n_0/N . Na Figura 7 observa-se a representação de duas curvas de emissão TL, a de linha cheia foi obtida a partir do modelo de cinética de primeira ordem e a de linha tracejada a partir do formalismo para cinética de segunda ordem.

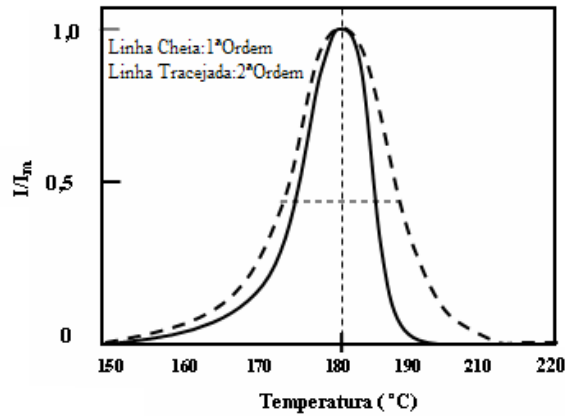


Figura 7- Curvas de emissão TL de um material hipotético, calculadas a partir do modelo de cinética de primeira ordem; ii) para cinética de segunda ordem (McKEEVER, 1985).

Cinética de ordem geral

As curvas de emissão TL, que não obedecem nem à cinética de primeira ordem nem à cinética de segunda ordem podem ser explicadas pela cinética de ordem geral, por meio da Equação 12:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (12)$$

Nessa equação, b representa o parâmetro de ordem geral, podendo ter qualquer valor, e s' o fator pré-exponencial dado por, $s' = s/N$. Empregando-se a taxa de aquecimento constante, pode-se expressar $I(t)$ em função da temperatura:

$$I(T) = \frac{dn}{dT} = -\frac{n^b}{\beta} s' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (13)$$

Isolando-se as variáveis de integração da Equação 13: $\frac{dn}{n^b} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT$ e fazendo-se a integração simples dessa equação é obtido o n^b , que pode ser substituído na equação (12) para determinação da intensidade TL da curva de emissão que segue a cinética de ordem geral:

$$I(T) = n_0^b s' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + n_0^b \int_{T_0}^T \frac{s'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (14)$$

4.6.3 Determinação dos parâmetros cinéticos

As características dosimétricas de um material podem ser apresentadas através da descrição quantitativa dos parâmetros cinéticos das armadilhas que são responsáveis pelas emissões TL. Os parâmetros cinéticos de maior importância são: ordem cinética (b), energia de ativação (E) e fator de frequência (s). A estabilidade do pico de emissão TL está diretamente relacionada com E, que é descrita como a profundidade da armadilha dentro da BP do material. Existem vários métodos de extração dos parâmetros cinéticos dos picos de emissão TL; por exemplo, o método de forma do pico, o método de ajuste de curva e o método de crescimento inicial (*Initial Rise Method*).

Descrições mais detalhadas sobre cada método podem ser encontradas em obras como as de Horowitz (1984), McKeever (1985) e Pagonis *et al.* (2006). É recomendável que as curvas de emissão sejam analisadas por pelo menos dois métodos distintos para que os resultados sejam comparados. No presente trabalho foram utilizados o método de forma do pico e o ajuste de curva.

Método de forma de pico

O método de forma de pico é o mais simples para a extração dos parâmetros cinéticos e utiliza um número reduzido de pontos do pico de emissão TL. Os pontos utilizados correspondem à temperatura de intensidade máxima (T_m) e às temperaturas da metade da intensidade máxima, de modo que $T_1 < T_m$ e $T_2 > T_m$, sendo T_1 a temperatura à meia-altura na

subida do pico e T_2 a temperatura à meia-altura na descida do pico. Em seguida utilizam-se as relações: $\omega = T_2 - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ e $\tau = T_m - T_1$ [Figura 8].

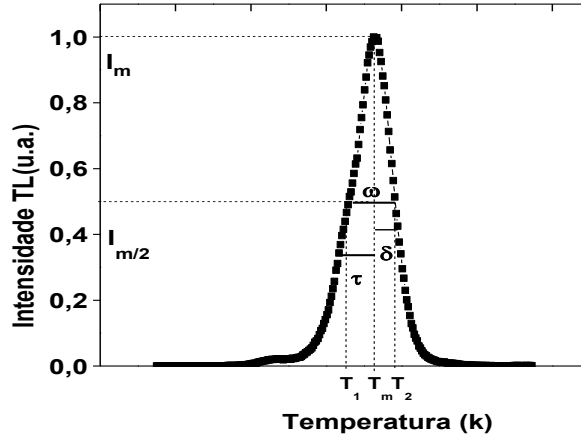


Figura 8 - Pico TL isolado, com destaque aos parâmetros: δ , ω , τ . I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico; T_1 e T_2 são as temperaturas associadas à metade da intensidade máxima.

A ordem cinética é determinada através do fator geométrico μ_g , onde $\mu_g = \delta/\omega$. Os picos que obedecem à cinética de primeira ordem possuem $\mu_g = 0,42$ e os de segunda ordem têm $\mu_g = 0,52$. Pode haver casos de cinéticas intermediárias ($0,42 < \mu_g < 0,52$) e a forma mais comum de representar a ordem cinética nesse caso é tomando $0,42 < b < 0,52$. A energia de ativação (E) é dada pela equação 15:

$$E_\gamma = C_\gamma \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b_\gamma (2kT_m) \quad (15)$$

A Equação 15 indica a profundidade da armadilha (E), sendo γ substituído por parâmetros: δ , τ ou ω . Para cada um desses três parâmetros, os valores C_γ e b_γ são dados nas Tabela 4 e 5.

Tabela 4- Valores para as constantes C_γ e b_γ referentes à Equação 15 para os casos de 1° e 2° ordem (McKeever, 1985).

	Primeira Ordem			Segunda Ordem		
	τ	δ	ω	τ	δ	ω
C_γ	1,51	0,98	2,52	1,81	1,71	3,54
b_γ	1,58	0	1,0	2,0	0	1,0

Tabela 5- Valores para as constantes C_γ e b_γ referente à Equação 15 para os casos de ordem geral (McKeever,1985).

Ordem Geral			
	τ	δ	ω
C_γ	$1,51 + 3(\mu_g - 0,42)$	$0,97 + 7,3(\mu_g - 0,42)$	$2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$
b_γ	$1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$	0	1,0

Após ser encontrada a ordem da cinética e a energia de ativação, o fator de frequência pode ser calculado empregando-se a Equação 16. Deve-se enfatizar que para os cálculos, as temperaturas devem ser convertidas de celsius para kelvin:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[1 + (b - 1) \frac{2kT_m}{E} \right] \exp \left(\frac{-E}{kT_m} \right) \quad (16)$$

Método de ajuste de curva

O método de ajuste de curva determina os parâmetros E , s e b da curva de emissão TL por meio de computação numérica, baseada em um modelo específico e considerando-se certas aproximações iniciais para os valores dos parâmetros. Assim, uma curva teórica é gerada, com base no modelo de cinética de primeira ordem ($b = 1$), ou no de ordem geral, com $b \neq 1$. A curva teórica computada é comparada com a curva experimental e o desvio entre as duas é calculado. O procedimento é continuado variando-se E , s e b até que o mínimo desvio seja encontrado. Os valores calculados dos parâmetros, para um determinado valor mínimo do desvio, são os valores dos parâmetros TL que melhor ajustam a curva teórica para o material (PAGONIS *et al.*, 2006).

4.6.4 Dosimetria TL

A funcionalidade de um composto para aplicação em dosimetria TL é avaliada através de alguns parâmetros, como sensibilidade, variação da resposta TL em função da dose de radiação absorvida, reprodutibilidade e homogeneidade do lote ao qual ele pertence, dependência energética, tratamento térmico de reutilização e estabilidade da resposta TL ao longo do tempo.

A sensibilidade de um dosímetro está relacionada à quantidade de luz emitida pela amostra para determinada dose de radiação, ou seja, se duas amostras distintas, porém com mesma massa, forem submetidas à determinada dose de radiação, a amostra com maior emissão de luz é dita mais sensível (McKEEVER, 1985). Quantitativamente, o termo é descrito por meio da razão entre a intensidade do sinal TL e o produto da massa do dosímetro com a dose absorvida ($\text{TL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1}$) (MAHESH *et al.*, 1989; BOS, 2001).

É bastante comum que na literatura a sensibilidade dos dosímetros seja descrita em termos de sensibilidade relativa, comparando-se o sinal TL do material de interesse com o do dosímetro comercial TLD-100 (LiF:Mg,Ti). A sensibilidade também depende dos parâmetros da leitora TL utilizada na análise, considerando-se os filtros óticos e a eficiência de detecção de luz da fotomultiplicadora, e, principalmente, da eficiência intrínseca dos detectores estudados (BOS, 2001).

A resposta TL, em função da dose absorvida, ou curva dose-resposta é um dos parâmetros mais importantes a serem analisados nos materiais para aplicações em dosimetria.

A curva dose-resposta de um dosímetro geralmente consiste em três regiões: linear, supralinear e de saturação [Figura 9]. Na região linear, a intensidade TL é proporcional à dose de radiação; ou seja, as armadilhas responsáveis pelo fenômeno são preenchidas linearmente em função da dose, e essa é a região de maior interesse para a utilização de dosímetros. Na região supralinear há perda de proporcionalidade entre a intensidade TL e dose absorvida, porém os dosímetros que apresentam esse comportamento ainda podem ser utilizados mediante calibrações.

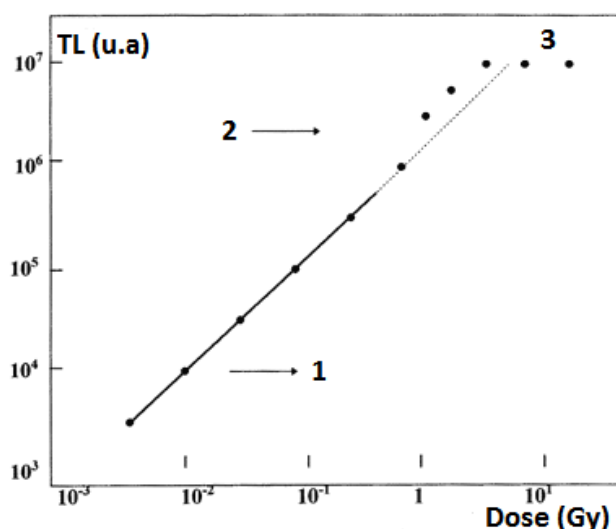


Figura 9- As três regiões típicas da curva dose resposta de um material hipotético. 1- Linear, 2- Supralinear e 3- de Saturação (Adaptado de Campos, 1998).

Alguns modelos propõem que o comportamento não linear dos dosímetros está associado aos centros competidores, que são armadilhas ou CR existentes no material, que atuam durante o processo de irradiação e estímulo, reduzindo as emissões luminescentes (McKEEVER e CHEN, 1997).

Durante a irradiação, os centros competidores são armadilhas que capturam cargas, alterando a população de cargas que deveriam ser capturadas pelas armadilhas de interesse (que contribuem para o sinal TL). Durante o processo de estímulo, os centros competidores são relacionados à CR com transições não radiativas (fônons) ou a armadilhas mais profundas que capturam as cargas, impedindo-as de se recombinar. Na região de saturação, todas as armadilhas estarão completamente preenchidas, de modo que não há proporcionalidade alguma entre a intensidade TL ou LOE e dose absorvida (McKEEVER, 1985).

É desejável que dentro de um mesmo lote, os dosímetros TL/LOE apresentem sensibilidades aproximadas, ou seja, o lote deve ser homogêneo. É importante também averiguar se o sinal luminescente de cada dosímetro individualmente se mantém reprodutível quando submetido a ciclos sucessivos de irradiação, leitura e tratamento térmico de reutilização. O teste de reprodutibilidade é de extrema importância no selecionamento das pastilhas, pois visa determinar se há variações no sinal luminescente após o tratamento térmico de reutilização. O aumento da energia térmica do material durante o tratamento térmico, além de remover o sinal luminescente residual, pode também provocar alterações na estrutura cristalina do material, promovidas por fatores como taxa de resfriamento (FURETTA, 2003). Tal fato não é desejado, pois a alteração na estrutura cristalina implica em alteração da emissão TL, fazendo com que as características do sinal luminescente das amostras não sejam reprodutíveis, assim devem ser selecionadas as pastilhas que apresentam as menores variações entre os ciclos de irradiações, leituras e tratamento térmico.

A reprodutibilidade da resposta TL é obtida por análise estatística (média e desvio padrão) de um conjunto de medições sob as mesmas condições de irradiação, leitura e tratamento térmico (SOARES, 2002). Quanto menor o desvio padrão, maior será precisão da medição e a reprodutibilidade de cada dosímetro. No trabalho, a reprodutibilidade é representada pelo coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros ($CV_H\%$), como mostra a Equação 17. De acordo com os critérios de seleção da ISO 12794:2000 (ISO, 2000), devem ser aceitos apenas dosímetros que apresentam resposta TL com coeficientes de variação ($C.V_H$) menores ou iguais a 15%.

$$CV_H = \left(\frac{S}{\bar{M}} \right) \times 100 \quad (17)$$

em que:

- CV_H é o coeficiente de variação da homogeneidade do lote (%) e da reprodutibilidade das pastilhas (%);
- S é o desvio padrão das leituras do lote de pastilhas TL;
- M é a média das leituras do lote de pastilhas TL.

A determinação do fator de sensibilidade (F_s) para cada dosímetro é importante para a redução na dispersão das respostas TL. Esse fator é definido pela razão entre a leitura de referência (média da leitura do grupo dos dosímetros utilizados- \bar{M}) e a média das leituras de cada dosímetro (M_i), conforme a Equação 18.

$$F_s = \frac{\bar{M}}{M_i} \quad (18)$$

O F_s de cada dosímetro, também chamado de fator de calibração, é uma constante multiplicativa usada para correção da resposta TL, a fim de se obter um valor o mais próximo possível do valor real de dose (PAGONIS *et al.*, 2006).

Outro fator importante é que o dosímetro apresente pouco desvanecimento (*fading*), que é o decaimento do sinal TL durante o tempo decorrido entre a irradiação e a leitura, devido às cargas aprisionadas na BP, que são liberadas antes do estímulo térmico. Este é um efeito que afeta principalmente as “armadilhas rasas”, ou seja, aquelas que estão posicionadas próximas à BV ou à BC (na BP) e que possuem baixa energia de ativação. Por isso, para a dosimetria não é desejável que o pico de emissão TL esteja localizado abaixo de 100 °C, pois esses são associados a armadilhas rasas e com alto *fading*, e se as cargas aprisionadas são liberadas antes da leitura, o sinal TL lido não irá corresponder à dose absorvida (FURETTA, 2003).

O *fading* pode ser ocasionado por diversos fatores, sendo que os mais comuns são temperatura e luz ambiente. No primeiro caso, há decaimento do sinal TL devido a condições de temperatura onde o dosímetro é armazenado, o fenômeno é denominado de *fading* térmico, e no segundo caso, o decaimento do sinal ocorre devido à exposição dos dosímetros à luz ambiental, fenômeno também chamado de *fading* óptico. Para evitar esses tipos de decaimento do sinal, é recomendável que os dosímetros sejam armazenados em locais com

temperatura controlada e protegidos de luz ambiente. Entretanto, outros fatores também podem ocasionar o *fading*, como por exemplo, atrito mecânico. (McKEEVER, 1985).

Uma das vantagens do uso da dosimetria TL e LOE é o fato dos dosímetros poderem ser reutilizados muitas vezes sem perda de suas propriedades dosimétricas. Para isso, devem ser realizados tratamentos térmicos para reutilização dos dosímetros, após a irradiação e a leitura deles. O principal intuito do tratamento térmico é restaurar propriedades originais do dosímetro, ou seja, reestabelecer as condições existentes antes da irradiação, removendo qualquer carga que ainda possa estar aprisionada nas armadilhas. O tratamento térmico é algo bastante particular para cada dosímetro e depende de fatores como quantidade de picos da curva de emissão TL característica de cada um. Assim, deve-se verificar qual o tratamento térmico mais adequado para o material em estudo (McKEEVER, 1985; FURETTA, 2003).

4.7 Luminescência Oticamente Estimulada (LOE)

O fenômeno da LOE também pode ser explicado através do modelo de bandas, descrito na seção 4.5, porém a forma de estímulo para medição da luminescência é a energia ótica. A técnica LOE apresenta algumas vantagens em relação à técnica convencional TL, como por exemplo (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003; YUKIHARA e McKEEVER, 2011):

- Leitura óptica, que evita efeitos como o do “*quenching* térmico”, que reduz a sensibilidade TL do dosímetro em altas temperaturas devido:
 - ✓ À redução na luminescência pela diminuição da concentração de cargas nos centros de recombinação;
 - ✓ À probabilidade de transições não radiativas (fônons) é significativa em temperaturas altas, o que conduz a uma redução na eficiência de luminescência.
- A natureza óptica da LOE possibilita o uso de dosímetros impregnados em matrizes de plástico, como por exemplo, em politetrafluoretoetileno (PTFE);
- Possibilidade de múltiplas leituras do sinal LOE, o que permite a reestimativa de dose absorvida, enquanto que o sinal TL é completamente removido em uma só leitura;
 - ✓ Na LOE, com estímulo controlado (pulsado), as cargas capturadas podem ser parcialmente removidas. Levando-se em conta a fração de cargas removidas em uma avaliação LOE prévia, a intensidade medida na avaliação

subsequente é normalizada para que a dose absorvida pelo dosímetro seja reestimada;

No caso do estímulo óptico, a probabilidade de escape das cargas das respectivas armadilhas (p) é igual ao produto do fluxo de fótons ϕ (fótons por unidade de área) e da secção de choque de fotoionização (σ), que é a probabilidade de um fóton de energia $h\nu$ interagir com uma determinada armadilha, como mostra a Equação 19 (McKEEVER e YUKIHARA, 2008).

$$p = \sigma\phi \quad (19)$$

O modelo LOE mais simples também considera que a intensidade luminescente, $I(LOE)$, deve ser proporcional à variação da concentração de cargas (dn/dt), que também é dada pelo produto entre a concentração de cargas capturadas nas armadilhas (n) e a probabilidade de interação p . Assim, a equação (19) pode ser reescrita como:

$$I(LOE) = \frac{dn}{dt} = -np \quad (20)$$

Fazendo-se a substituição da Equação 19 na Equação 20 e resolvendo-se a integral, chega-se à expressão que descreve a $I(LOE)$, como mostra a Equação 21. Se o fluxo de fótons é constante durante a medida, o sinal LOE usualmente aparece como uma curva de decaimento exponencial (JAIN *et al.*, 2003). Esse é o modelo mais simples apresentado para o fenômeno LOE, considerando uma forma de estímulo de modo contínuo. Em um dosímetro real, a contribuição de diferentes armadilhas para o sinal LOE mostra-se como uma superposição de decaimentos exponenciais (McKEEVER, 2001; BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

$$I(LOE) = n_0\sigma\phi e^{-\sigma\phi t} \quad (21)$$

As principais formas de estímulos luminosos utilizadas na LOE são as de onda contínua ou de modo pulsado (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2010). No modo de onda contínua, a emissão de luz da amostra é monitorada ao mesmo tempo em que a fonte de estímulo está acionada. O modo pulsado consiste em estimular, com pulsos de luz, as amostras previamente irradiadas de forma que a luminescência emitida seja detectada entre um pulso e outro.

Para que o fenômeno LOE seja observado é necessário que as armadilhas que dão origem ao fenômeno tenham alta seção de choque para fotoionização para determinado λ , e essa condição não é observada em muitos dos materiais TL. Isso faz com que a dosimetria LOE ainda esteja tão limitada. Porém, quando o material apresenta sinal LOE é preciso verificar se as armadilhas que contribuem para o sinal são as mesmas para o sinal TL. Uma das formas de verificação desta relação é pela comparação das curvas TL do material logo após a irradiação (irradiação-TL) e as curvas TL obtidas após irradiação e estímulo óptico (irradiação-LOE-TL); se o pico TL é alterado quando exposto ao estímulo óptico, tem-se que as armadilhas que contribuem para a luminescência na TL e na LOE são as mesmas. Esse teste é descrito como limpeza parcial das armadilhas.

Outra forma de investigar a natureza das armadilhas LOE é pelo teste de aquecimentos parciais ou *step-annealing*. Na técnica, inicialmente, as amostras são irradiadas e em seguida são pré-aquecidas até uma determinada temperatura máxima (T_{\max}) e resfriadas até a temperatura ambiente, em seguida o sinal LOE das amostras é verificado, o processo é repetido várias vezes, de forma que para cada ciclo T_{\max} é aumentada em incrementos. Se a intensidade da curva de decaimento LOE é alterada com os pré-aquecimentos, é possível determinar a faixa de temperatura em que as armadilhas responsáveis pela emissão LOE são termicamente esvaziadas, fazendo-se assim a relação com a faixa de temperatura em que ocorre o pico de emissão TL (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Vale ressaltar que a funcionalidade de um dosímetro LOE é avaliada através dos mesmos parâmetros descritos na seção 4.8.4 para dosimetria TL, tais como: sensibilidade, variação da resposta LOE em função da dose de radiação absorvida, reprodutibilidade e homogeneidade do lote, dependência energética, tratamento de reutilização e estabilidade da resposta TL ao longo do tempo. Porém, no presente trabalho não foi realizado o estudo do tratamento óptico ideal para os dosímetros, de modo que para serem reutilizados foram sempre aplicados tratamentos térmicos. E os dosímetros utilizados para o estudo LOE foram os que apresentaram sinais TL de maior reprodutibilidade.

4.8 Grandezas Dosimétricas

Os órgãos internacionais responsáveis por definir as grandezas dosimétricas, assim como as relações existentes entre elas e suas respectivas unidades, são: *International Commission on Radiological Protection* (ICRP) e a *International Commission of Radiation Units and Measurements* (ICRU). A ICRP faz recomendações em relação às grandezas

limitantes para a radioproteção e a ICRU cuida das grandezas físicas básicas e operacionais, que são as grandezas de maior importância para o presente trabalho.

As grandezas físicas básicas para a proteção radiológica são: kerma (K), exposição (X) e dose absorvida (D). Aqui, a de maior interesse é a dose absorvida (D), pois a resposta TL ou LOE de um dosímetro é um indicativo direto de quantidade de dose absorvida quando o material é exposto à radiação ionizante.

A grandeza dosimétrica kerma (acrônimo de *kinetic energy released per unit of mass*), representa a soma de todas as energias cinéticas (dE_{tr}) das partículas carregadas liberadas pela interação de nêutrons ou fótons em uma região de massa dm . Essa grandeza só é definida para radiações indiretamente ionizantes (nêutrons e fótons) e sua unidade no Sistema Internacional de Unidades (SI) é o gray (Gy), que é equivalente a $J.kg^{-1}$ (CNEN, 2015).

O kerma pode ser dividido em duas componentes, kerma de colisão (K_c), quando a energia é dissipada localmente por ionizações e excitações, e o kerma de radiação (K_r), quando a energia é dissipada longe do local de interação, por meio de produção de raios X de freamento.

A grandeza dosimétrica dose absorvida leva em consideração a quantidade de energia depositada (dE) em uma região de massa do absorvedor (dm), como mostra a Equação 22, e é definida para todos os tipos de radiações (CNEN, 2015).

$$D = dE/dm (J.kg^{-1} \text{ ou Gy}) \quad (22)$$

A diferença entre kerma e dose absorvida é que esta depende da energia absorvida no local de interação e o kerma está relacionada com a energia total transferida ao material no local da interação. Para se estabelecer uma relação entre kerma e dose absorvida (dose) é preciso que toda a energia transferida seja depositada localmente, ou seja, deve-se desconsiderar a dissipação de energia através de processos radiativos (K_r) e assim é estabelecida uma condição de equilíbrio eletrônico, onde $D=K_c$.

A exposição (X) é outra grandeza física exclusiva para interações das radiações X ou gama com a matéria. Essa grandeza é definida como o valor absoluto de carga total de íons de um dado sinal, produzidos no ar, quando todos os elétrons liberados pelos fótons no ar, em uma região de massa dm , são completamente freados. Devido à necessidade de haver uma região de massa dm conhecida em que se colete todas as cargas de um mesmo sinal através de um eletrodo, a medição da exposição só é factível numa câmara de ionização a ar (ATTIX,

1968). A unidade da exposição no sistema internacional de unidades (SI) é o C.kg^{-1} , e sua antiga unidade é o roentgen (R) e a relação entre as duas unidades é de $1\text{R}=2.58\times 10^{-4} \text{C.kg}^{-1}$.

4.9 Análises Térmicas

Análise térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e de seus produtos de reação, enquanto ela é submetida a uma programação de temperatura (WENDLANT, 1985).

A análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimétrica (TG) são as duas técnicas mais comumente utilizadas. A DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A Figura 10 mostra um diagrama simplificado de compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos, um contendo a amostra a ser analisada (A) e o outro material referência (R), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor. A amostra de referência pode ser um cadinho de alumina vazio. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a de referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Processos físicos como absorção, dessorção, fusão, sublimação e transições cristalinas, e eventos químicos, como decomposição e desidratação são representados por reações endotérmicas. Esses eventos são mostrados nos gráficos de DTA como vales. Já reações físicas como adsorção, cristalização, transição cristalina e eventos químicos, como combustão e degradação oxidativa (reações exotérmicas), são representados nos gráficos como picos (BROWN, 2004).

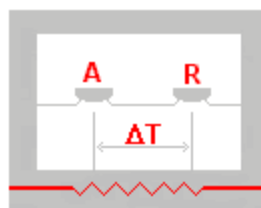


Figura 10- Esquema representando um compartimento de DTA/TG com dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura; ΔT representa a diferença de temperatura entre os dois cadinhos (WENDHAUSEN *et al.*, 2009).

Por meio da técnica TG pode ser identificado mudanças da massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Na análise TG a massa da amostra é comparada com a de referência durante um programa de variação de temperatura, à taxa de aquecimento constante. Geralmente, as análises de DTA e TG são efetuadas no mesmo momento.

Neste estudo, as análises de DTA/TG realizadas serviram para avaliar os eventos térmicos apresentados antes da calcinação dos materiais produzidos, compostos pelos reagentes de partida, MgO (óxido de magnésio) e H_3BO_3 (ácido bórico), em proporções estequiométricas para produção do MgB_4O_7 , e pelas pastilhas de MgB_4O_7 após a sinterização.

4.10 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica primordial para a identificação e análise da microestrutura dos sólidos e moléculas, pois possibilita a obtenção de informações como geometria da rede cristalina, orientação de um cristal e identificação de formação ou não de fases cristalinas.

Cada composto cristalino tem um difratograma característico. Por meio de comparações com padrões já existentes, disponibilizados por bancos de dados da *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, faz-se a identificação das fases cristalinas de cada composto.

Fisicamente, a difração de raios X (DRX) resulta de um processo em que estes raios são espalhados pelos elétrons dos átomos da amostra, sem mudança de comprimento de onda (espalhamento coerente), de forma que a radiação X incidente é apenas redirecionada sem perdas energéticas (ASHCROFT e MERMIN, 1976).

Em um material em que, os átomos estão arrançados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem à Lei de Bragg [Equação 23], ou seja, para que haja

interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que seja obedecida a condição Bragg.

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (23)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um múltiplo inteiro de λ e d é a distância entre os planos cristalinos. A diferença de caminho para os raios refletidos, por planos adjacentes, é de duas vezes a distância $d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência e a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda (λ) dos raios incidentes [Figura 11].

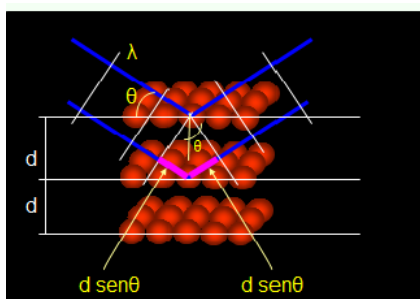


Figura 11- Modelo ilustrativo para a lei de Bragg (BLEICHER *et al.*, 2000).

O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta-amostra, onde incide a radiação, e um detector, que capta a radiação X espalhada. O difratograma obtido consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ), e os picos apresentados nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de elétrons nos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, de forma que o padrão difratométrico obtido é equivalente a uma “impressão digital” do cristal.

4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica imprescindível para obtenção de imagens de alta resolução, fornecendo informações como topografia da superfície da amostra, morfologia, composição, distribuição e tamanho de partículas. No equipamento

de MEV a área da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe colimado de elétrons. As interações dos elétrons com a superfície da amostra resultam numa série de radiações, como por exemplo, elétrons retroespalhados, secundários e radiação X característica. Desses sinais emitidos, os mais utilizados na formação da imagem são provenientes dos elétrons retroespalhados e secundários.

O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Este tipo de imagem não permite aumentos muito grandes, no máximo de 5000 vezes, porém através de elétrons retroespalhados, é possível a obtenção de imagem com contraste de número atômico (Z) ou composicional, onde as fases ricas em elementos químicos com Z maiores ficam mais claras e as fases compostas por Z mais baixo aparecem mais escuras.

As imagens por elétrons secundários são formadas a partir de elétrons emitidos pelos átomos constituintes das amostras, após interações inelásticas com os elétrons do feixe primário; nesse tipo de imagem, o contraste de relevo ou topográfico tem maior relevância, dando assim uma noção de profundidade na imagem. Esse tipo de imagem permite aumentos maiores de 50.000 a 100.000 vezes.

Ainda é possível acoplar, na configuração de um microscópio eletrônico, detectores de raios X característicos, permitindo assim a realização de microanálise e identificação elementar dos componentes, através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). A técnica consiste na medição de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X característicos são específicas do Z da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Para preparação das amostras, para obtenção das imagens e microanálise, é necessário que os materiais isolantes, como o caso do MgB_4O_7 , sejam tornados condutores artificialmente, para dissipação da carga elétrica e do calor introduzidos pela exposição ao feixe de elétrons. Assim, películas condutoras são depositadas na superfície destas amostras, que podem ser metálicas, como por exemplo, de ouro (Au) e de carbono.

O carbono apresenta um único pico no espectro de EDS e, portanto interfere muito pouco nas microanálises e como é um elemento leve ($Z = 6$) não inibe a resposta do detector de elétrons retroespalhados, sendo ideal para obtenção desse tipo de imagem. Como o ouro é melhor condutor, as amostras com recobrimento metálico apresentam melhor resolução e maior magnificação. Porém, o Ouro inibe parcialmente a resposta do detector de elétrons

retroespalhados, e os seus muitos picos no espectro de EDS atrapalham as análises qualitativas.

No trabalho, o MEV foi utilizado para analisar a morfologia, grau de aglomeração dos grãos e para microanálise e identificação elementar dos componentes das amostras em pó de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, assim como foi analisado o efeito da sinterização superfície das pastilhas do composto.

5. MATERIAS E MÉTODOS

O presente capítulo descreve a preparação dos compostos MgB_4O_7 puros e dopados, através da síntese de estado sólido, e também o aparato experimental utilizado para a caracterização estrutural, ótica e dosimétrica das amostras.

5.1 Produção das amostras por síntese de estado sólido

Inicialmente, os materiais foram produzidos por síntese de estado sólido. A reação química geral que descreve a produção do MgB_4O_7 é mostrada pela Equação 24:



O MgB_4O_7 foi dopado com os íons terras raras ou lantanídeos (Ln) Dy_2O_3 , Nd_2O_3 e Ce_2O_3 , selecionados de acordo com a disponibilidade dos óxidos em laboratório e com intuito de avaliar as diferenças provocadas por cada um destes no comportamento TL/LOE do MgB_4O_7 . Também foram feitas amostras com uma segunda dopagem ou codopagem, com o metal alcalino Li em forma de carbonato de lítio (Li_2CO_3). Na Tabela 6 são mostrados os reagentes, dopantes e codopantes utilizados para a produção dos compostos, com suas respectivas marcas e graus de pureza.

Tabela 6- Marca e grau de pureza dos reagentes, dopantes e co-dopantes utilizados para a produção do MgB_4O_7

Reagentes (R), Dopantes (D) e co-dopantes (CD)	Marca	Grau de Pureza (%)
MgO (R)	Merck	$\geq 99,7$
H₃BO₃ (R)	Merck	99,5
Dy₂O₃ (D)	Sigma Aldrich	$\geq 99,9$
Ce₂O₃ (D)	Sigma Aldrich	99,9
Nd₂O₃ (D)	Sigma Aldrich	99,9
Li₂CO₃(CD)	Sigma Aldrich	$\geq 99,0$

Para a produção do MgB_4O_7 , os reagentes em forma de pó foram utilizados na seguinte proporção estequiométrica: 87,21% de H_3BO_3 , 12,78% MgO . A proporção estequiométrica foi definida de acordo com o diagrama de fases do $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ proposto por Miyagawa *et al.* (1972) e Subanakov *et al.* (2014).

Para a preparação das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$, foi seguida a mesma proporção estequiométrica e além, dos reagentes de partida MgO e H_3BO_3 , foram utilizados os dopantes Dy_2O_3 , Nd_2O_3 e o Ce_2O_3 , na proporção de 0,1% a 2 % de massa total dos compostos. Já o codopante Li foi adicionado na matriz com proporção de 0,1%, em relação à massa total do MgB_4O_7 . A Tabela 7 mostra a lista de materiais produzidos e a respectiva porcentagem de dopantes e codopantes de cada um.

Tabela 7- Materiais produzidos no presente trabalho e sua respectiva porcentagem de dopantes e codopantes

Amostras	Dopagem (%)	Codopagem de Li (%)
MgB_4O_7	-----	-----
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$	0,1 - 2	-----
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$	0,1 - 2	-----
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$	0,1 - 2	-----
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$	0,5	0,1
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$	0,5	0,1
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}$	0,5	0,1

Os reagentes e dopantes foram homogeneizados, com o auxílio do pistilo em almofariz de ágata, durante 10 minutos, aproximadamente; em seguida, os pós foram secados em estufa a 100 °C por 24 horas para a evaporação da água produzida na reação.

A Figura 12 mostra a coloração dos pós após a homogeneização dos reagentes (MgO e H_3BO_3) e dopante (Dy_2O_3); foi notado que a cor branca obtida não foi alterada em função do tipo de dopante utilizado. A calcinação dos compostos ocorreu, na maioria das vezes, em forno tipo mufla, da marca EDG-1800, a 900 °C por 7 horas [Figura 13 (a)], utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min até atingir a temperatura desejada.



Figura 12- Pó obtido após a homogeneização manual dos reagentes de partida, MgO e H₃BO₃, e dopante Dy₂O₃.

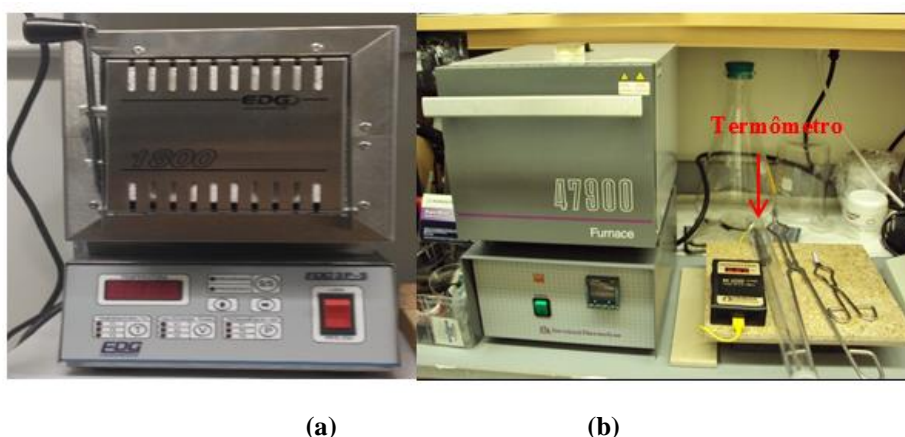


Figura 13- Fornos utilizados para as calcinações, sinterizações e tratamentos térmicos de reutilização dos compostos. **(a)** EDG-1800 pertencente ao LFM/DFI; **(b)** Thermolyne 47900, pertencente ao Departamento de Radiologia Terapêutica, Universidade de Yale.

Durante a pesquisa realizada no Departamento de Radiologia Diagnóstica, em Yale, foram produzidas amostras e as calcinações foram feitas com auxílio do forno da marca *Thermolyne 47900* [Figura 13 (b)]. O forno também possui controle de temperatura que possibilita programar rotas para as calcinações das amostras. E também foi utilizada a taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min até atingir a temperatura desejada. Para verificar se as temperaturas desejadas estavam de acordo com as temperaturas reais no interior dos fornos, foi utilizado um termômetro da marca *Omegatemp*.

Após a calcinação, o pó resultante era triturado e o seu tamanho foi selecionado com auxílio de duas peneiras comerciais acopladas, sendo uma de 150 µm (100 *mesh*) em cima e outra de 75 µm (200 *mesh*) em baixo, nesta ordem. Os grãos utilizados eram os que ficavam retidos na peneira de 75 µm (200 *mesh*) [Figura 14].



Figura 14- Peneiras comerciais utilizadas para o selecionamento dos grãos com aberturas de 150 µm (100 mesh) e 75 µm (200mesh).

Para a caracterização TL/LOE, os materiais foram utilizados em forma de pastilhas. A quantidade necessária de pó, para a produção de cada pastilha, foi pesada em balança analítica [Figura 15 (a)], em seguida o pó pesado era colocado no interior do pastilhador, como mostra Figura 15 (b). O pastilhador foi posicionado em prensa hidráulica e foi aplicada uma pressão de 50 kgf/cm² ou 711 psi, durante 20 a 30 s [Figura 16]. O produto final era uma pastilha de dimensões finais de 10 mg de massa, 3,17 mm de diâmetro e 0,9 mm de espessura aproximadamente [Figura 17 (a)]. Na Figura 17 (b), são mostrados os dosímetros TL/LOE comerciais de Al₂O₃:C, LiF:Mg,Ti e o produzido no presente trabalho de MgB₄O₇:Dy,Li.

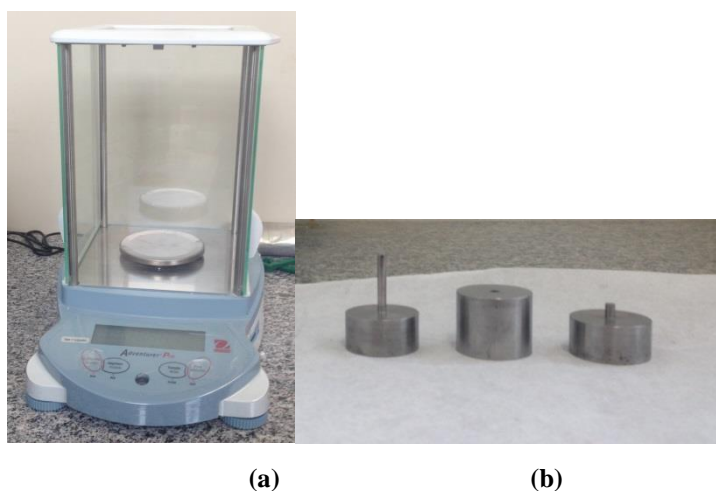


Figura 15- (a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço inox onde são produzidas as pastilhas de 3 mm de diâmetro.



Figura 16 - Prensa Hidráulica onde o pastilhador é posicionado e submetido a pressão de 50 kgf/cm^2 para produção das pastilhas.



Figura 17 – (a) Pastilha produzida no presente trabalho com 3 mm de diâmetro; (b) Dosímetros comerciais de LiF:Mg,Ti (1) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (2) e o de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ (3).

5.2 Sinterização e tratamento térmico de reutilização das pastilhas.

Antes de serem utilizados para propósitos dosimétricos, geralmente os materiais são submetidos a um processo de sinterização. Tal processo consiste em tratamento térmico à temperatura adequada com o intuito de melhorar a estrutura mecânica e reduzir os poros da pastilha. A sinterização utilizada no presente trabalho foi a de estado sólido, que consiste em levar o material à temperatura que corresponde a 0,5 a 0,9 vezes a sua temperatura de fusão. Assim, a difusão atômica por sinterização de estado sólido promovi junção das partículas e a redução de porosidade (CHIANG *et al.*, 1997).

Como não há relatos na literatura que descrevem qual a temperatura adequada para a sinterização do MgB_4O_7 , inicialmente foi realizado um estudo para elucidar tal fato, que foi realizado para as primeiras pastilhas dopadas que foram as de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$. O experimento consistiu em dividir as pastilhas em lotes, onde cada lote foi levado à temperatura de sinterização distinta, entre 350 a 950 °C, onde permaneciam por 2 horas nas respectivas temperaturas, em seguida as pastilhas eram resfriadas no interior do forno até alcançar a

temperatura ambiente [Figura 18 (a)]. Logo após, as pastilhas foram irradiadas com doses de 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs) e foi verificado o comportamento TL das pastilhas em função da temperatura de sinterização e os resultados indicaram que a sinterização adequada para a produção dos dosímetros de tetraborato é de 950 °C por duas horas.

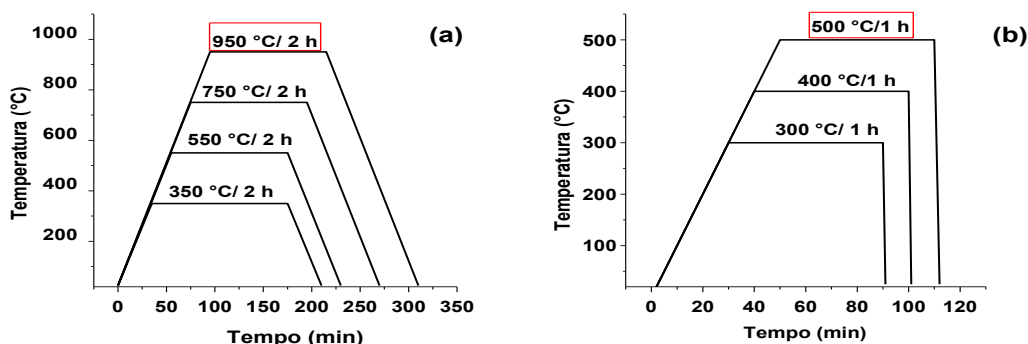


Figura 18 - (a) Patamares de temperatura e tempo utilizados para os testes de sinterização (950 °C por 2 horas). **(b)** Patamares para tratamento térmico de reutilização dos dosímetros de MgB_4O_7 (500 °C por 1 hora).

Assim, as sinterizações de todos os dosímetros produzidos no trabalho foram realizadas com temperaturas de 950 °C por duas horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, como indica o patamar apresentado na Figura 18 (a).

Também foi averiguado qual o tratamento térmico de reutilização que melhor se aplica para os compostos. Para o teste foram utilizadas as pastilhas mais sensíveis, que foram as: $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.

As pastilhas foram irradiadas com doses de 0,01, 1 e 100 Gy (^{60}Co), para o caso do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e 1, 10 e 100 Gy (^{60}Co), para os $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$. Após a leitura do sinal TL, as pastilhas foram submetidas aos tratamentos térmicos de reutilização, seguindo com os patamares apresentados na Figura 18 (b) (300, 400 e 500 °C por 1 hora) e logo após o sinal residual ou *background* de cada pastilha após cada tratamento foi obtido. A Tabela 8 mostra um exemplo de como o experimento foi conduzido para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.

Para controle, os dosímetros foram enumerados levemente com grafite e durante a medida TL, foi garantido que a pastilha fosse posicionada de maneira que a superfície marcada com grafite estivesse em contato com a prancheta metálica, para que não houvesse possível absorção de luz por parte do grafite.

Tabela 8 - Organização do experimento do tratamento térmico de reutilização dos dosímetros de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$

Dose de radiação (Gy)	0,01			1			100		
Leitura TL									
Tratamento Térmico (°C)	300	400	500	300	400	500	300	400	500
Leitura do Background (Bg)									

Os resultados indicaram que o tratamento que mais reduzia o *background* era o de 500 °C por uma hora. Assim, o tratamento de reutilização utilizado para todos os dosímetros do presente trabalho foi de 500 °C por uma hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento livre até temperatura ambiente (T_{amb}).

Para os tratamentos térmicos e sinterizações, as pastilhas foram posicionadas em suportes de alumina [Figura 19 (a)]. As sinterizações foram feitas nos fornos EDG-1800 e *Thermolyne 47900* [Figura 13 (a) e (b)]. Para o tratamento térmico de reutilização, além dos fornos mostrados na Figura 13 (a) e (b), foi utilizado também o forno 671 IRD/CNEN pertencente ao GMR/IPEN [Figura 19 (b)], quando as irradiações eram realizadas no IPEN.

Nesse forno a temperatura desejada era ajustada e , quando atingida (500 °C/ 1 h), o suporte era colocado no interior do forno e o tempo era contado através de cronômetro.

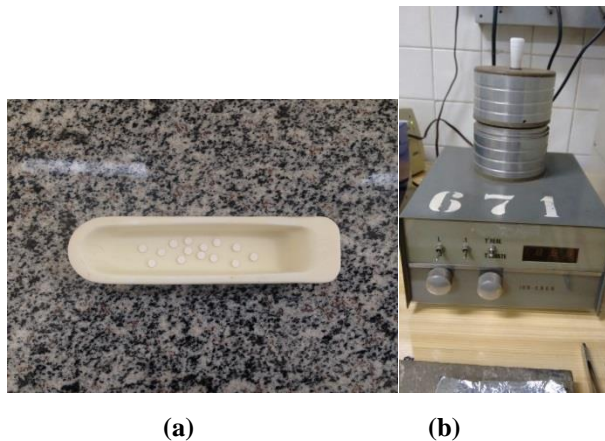


Figura 19- (a) Suporte de alumina onde eram posicionadas as pastilhas para sinterização e tratamento térmico de reutilização. (b) Forno 671 IRD/CNEN pertencente ao GMR/IPEN onde foram realizados os tratamentos térmicos de reutilização dos dosímetros durante experimentos no IPEN/USP.

5.3 Sistemas de radiação

5.3.1 Irradiadores gama

As irradiações foram realizadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), no Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI), da Gerência de Metrologia das Radiações (GMR), ambos localizados no IPEN/USP e no Departamento de Radiologia Terapêutica da Universidade de Yale.

Para irradiações com as fontes gama, os dosímetros eram sempre acondicionados no interior de suportes de polimetilmetacrilato (PMMA). E, a fim de garantir as condições de equilíbrio eletrônico, os suportes foram cobertos com placas de PMMA de 3 e 1 mm de espessura, para os casos das irradiações com fonte de ^{60}Co e o ^{137}Cs , respectivamente [Figura 20]. Depois das irradiações, os suportes eram cobertos com papel alumínio para evitar contato com a luz e um possível *fading* [figura 6].



Figura 20-- Suporte com revestimento de PMMA, com 1 mm de espessura, utilizado para as irradiações com gama com Cs-137.

As irradiações com ^{60}Co (energia média de 1,25 MeV) foram realizadas em um irradiador Gamma Cell com taxa de dose absorvida de 0,93 kGy/h, pertencente ao CTR/IPEN [Figura 21 (a)]. E as irradiações com Cs-137 (energia média de 0,66 MeV) foram feitas em irradiador STS (Steuerungstechnik and Strahlenschutz GmbH, modelo OB85) no LCI/GMR, com taxa de dose absorvida de 30 mGy/h a uma distância de 106 cm, como mostra a Figura 21 (b). E o irradiador de ^{137}Cs do Departamento de Radiologia Terapêutica é constituído de duas fontes com atividades de 3,7 TBq e 222 TBq e taxas de doses de 0,03 Gy/min e 1,3 Gy/min, respectivamente (abril, 2015).

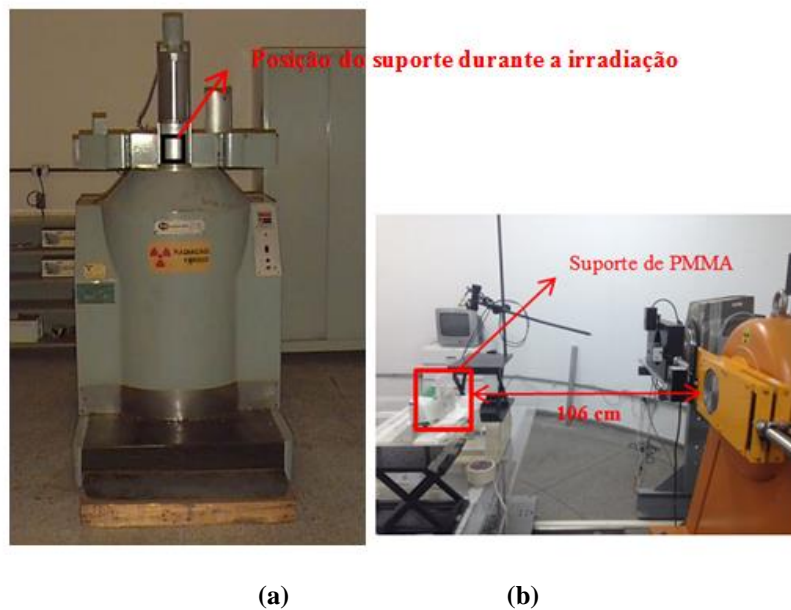


Figura 21- Irradiadores gama de Co-60 e Cs -137 utilizados no trabalho. (a) Gamma cell de Co-60 (CTR/IPEN); (b) Fonte de ^{137}Cs LCI/GMR.

5.3.2 Fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$)

A fonte de radiação beta foi de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, que está acoplada na parte interior do equipamento TL/LOE da Risø [Figura 22]. A fonte possui taxa de dose de 0,1 Gy/s e atividade de 10,7 MBq de acordo com o certificado de calibração do instrumento (junho/2010) e pertence ao GMR/IPEN.

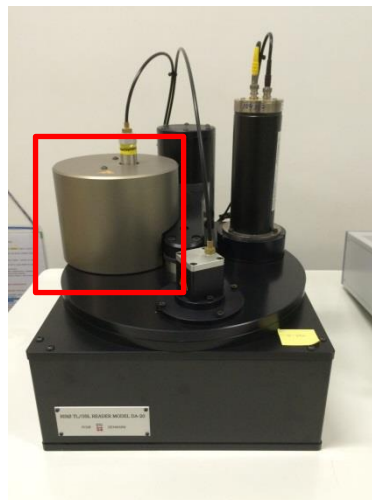


Figura 22- Fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ acoplada à leitora TL/LOE da Risø.

5.4 Métodos analíticos

5.4.1 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas usando o instrumento TA SDT 2960, que possui sistema simultâneo de DTA/TG pertencente ao DFI/UFS [Figura 23]. Foram realizadas medidas com o pó, logo após a homogeneização dos reagentes de partida (MgO e H_3BO_3) em proporções estequiométricas para a formação do MgB_4O_7 , e com a pastilha após a sinterização de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Foram utilizados 8 mg de pó e a pastilha tinha massa de 10 mg. As amostras foram colocadas em um cadinho de platina e submetidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar ($100\text{ ml}/\text{min}$), de T_{amb} até $950\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 23- Equipamento de DTA/TG, TA SDT 2960, pertencentes ao DFI/UFS. No detalhe, a visualização da parte interna do forno com o porta amostra e com o material de referência.

5.4.2 Difratorômetro de raios X (DRX)

O difratômetro de raios X utilizado nas análises é da marca Rigaku (RINT 2000/PC), que possui ânodo de Co e a radiação característica é $K\alpha$ ($\lambda=1,79\text{ \AA}$), o equipamento opera em $40\text{ kV}/25\text{ mA}$, no modo varredura contínua de 10° até 80° , com passos de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. Todas as medidas foram feitas em T_{amb} . O equipamento pertence ao DFI/UFS [Figura 24].

Para as análises de DRX, foram selecionados grãos do MgB_4O_7 menores que $75\text{ }\mu\text{m}$ (200 mesh) através do uso de peneiras comerciais [Figura 14]. As fases cristalinas foram identificadas a partir da comparação dos resultados experimentais com os padrões de difratometria disponíveis no banco de dados cristalográficos do PDF2 (*Power Diffraction File*) com o auxílio do software *X'Pert HighScore Plus*.

Foram analisados os difratogramas dos pós obtidos após a homogeneização dos reagentes de partida (MgO e H_3BO_3) e após a calcinação dos compostos de 100 a 900°C por 7 horas. Foi investigado também, através do DRX, o efeito da variação do tempo para a calcinação. Para o teste, a temperatura de calcinação foi mantida fixa (900°C), enquanto o tempo foi variado de 1 a 7 horas.



Figura 24- Parte externa (esquerda) e interna (direito) do equipamento de DRX Rigaku pertencente ao DFI/UFS.

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de se estudar a porosidade e morfologia das amostras de MgB_4O_7 , foram feitas micrografias por MEV dos pós dos compostos, obtidos após a calcinação em 900°C por 7 horas, e das pastilhas, antes e depois da sinterização a 950°C por 2 horas. Para o material dopado com disprósio ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$) foram feitas análises de MEV e EDS.

Como o MgB_4O_7 é um material isolante, é necessário que haja condutividade dos elétrons incidentes pela amostra, para que as imagens sejam formadas, de modo as amostras foram recobertas com fina camada de ouro de 10 nm, para o caso das pastilhas, e 5 nm, para o pó, para imagens feitas por elétrons secundários (SEI). Para as imagens feitas por elétrons retroespalhados (BSE), foi utilizado recobrimento com o elemento carbono (5 nm). As medidas de MEV foram realizadas em equipamento JSM-6010PLUS/LA SEM, no centro de Microscopia do Departamento de Radiologia Diagnóstica, na Universidade de Yale [Figura 25].



Figura 25- Equipamento da JEOL onde foram feitas as imagens de MEV no presente trabalho

Adicionalmente ao processo de formação de imagens, foi realizada a microanálise elementar dos pós através de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), que é uma técnica complementar às imagens de MEV e permite identificação, em escala microscópica, dos elementos químicos presentes regiões nas específicas dos pós. O detector EDS vem acoplado no equipamento de MEV da JEOL; assim, as microanálises foram feitas no mesmo equipamento.

5.4.4 Radioluminescência (RL)

Os espectros RL foram obtidos para as amostras: MgB_4O_7 ; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%};\text{Li}_{0,1\%}$; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$; $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%}$. A análise foi feita com material em forma de pastilha de 6 mm de diâmetro e 30 mg de massa, após a sinterização em 950 °C por 2 horas.

As amostras foram excitadas por radiação X do equipamento Rigaku [Figura 24] e a luminescência emitida pelas amostras foi obtida utilizando fibra ótica, com transmissão entre 200 e 1000 nm, posicionada acima das amostras, como mostra a configuração na Figura 26 (a). A fibra ótica era conectada ao espectrômetro HR2000 da Ocean Optics [Figura 26(b)], que por sua vez era conectado ao computador. A aquisição de dados foi feita simultaneamente a excitação da amostra, através do *software* SpectraSuite, da Ocean Optics.

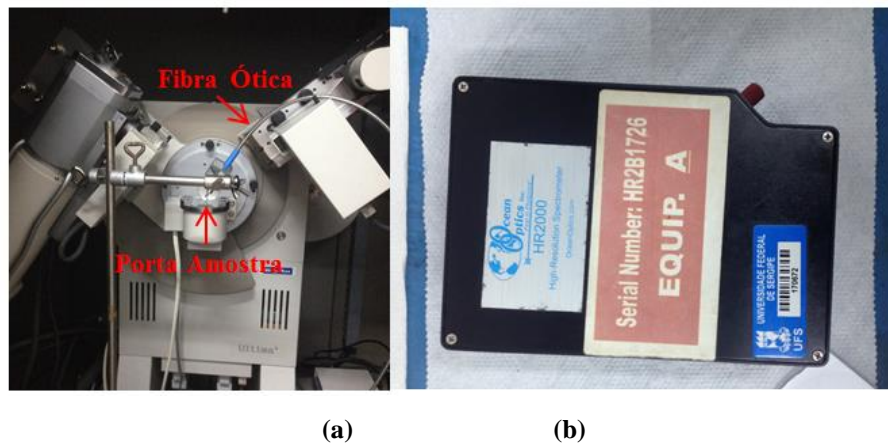


Figura 26- (a) Arranjo experimental para a aquisição dos espectros de RL; (b) Espectrômetro da Ocean Optics que é conectado à fibra e ao computador.

5.4.5 Leitoras TL

As curvas de emissão TL foram obtidas em três equipamentos distintos. Foram utilizadas: as leitoras TL da Harshaw da Thermo Scientific, modelos 3500 e 5500 [Figura 27 (a) e (b)], a primeira pertencente ao LCI/GMR do IPEN, e a segunda pertence ao Departamento de Radiologia Terapêutica na Universidade de Yale. Vale ressaltar que ambas as leitoras possuem as fotomultiplicadoras com eficiência quântica máxima na região do azul ($\lambda = 470$ nm).

A aquisição dos dados, nas leitoras Harshaw 3500 e 5500, é feita através do *software Winrems*, que é utilizado no computador acoplado à leitora. Durante a medida de TL, os dosímetros foram aquecidos de 50 °C até 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/s. As medições são realizadas sob fluxo de gás nitrogênio, que é utilizado para eliminar o oxigênio presente ao redor da prancheta, reduzindo a possibilidade de oxidação, aumentando sua vida útil.

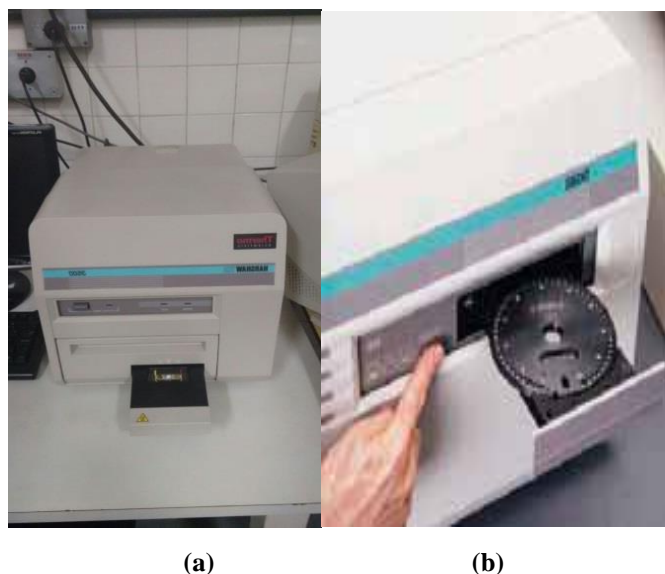


Figura 27– Leitoras TL da Harshaw da Thermo Scientific. **(a)** Modelo 3500, pertencentes ao GMR/IPEN. **(b)** Modelo 5500 pertencente ao Departamento de Radiologia Terapêutica da Universidade de Yale.

Antes das leituras TL dos dosímetros, nas leitoras Harshaw 3500 e 5500, foi realizado o controle de qualidade das unidades de leitura, que consistiu na verificação da luz de referência e no ruído da fotomultiplicadora. No teste de luz de referência, a resposta produzida por uma “luz padrão”, interna à unidade de leitura, é comparada a valores de referência, que são previamente estabelecidos, e não deve variar mais do que 0,5% de um teste para outro. No entanto, o teste do ruído consiste em verificar a leitura do ruído eletrônico do sistema e deve apresentar valor abaixo do limite estabelecido pelo fabricante (1,2 nC).

Foi utilizada também a leitora TL/LOE da Risø (Risø National Laboratory, Denmark), pertencente ao GMR/IPEN, mostrado na Figura 28. O equipamento possui duas fontes de radiação alfa (^{241}Am) e beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), fotomultiplicadora, sistema de aquecimento, LEDs (azuis e infravermelhos) e um carrossel [Figura 28 (b)], onde podem ser posicionadas até 48 amostras.

A fotomultiplicadora do sistema é do tipo bialcalino EMI 9235QB, que tem eficiência quântica máxima entre 200 e 400 nm (RISO, 2013). As pastilhas foram aquecidas de 50 a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/s, sob fluxo de nitrogênio. Vale ressaltar que todas as medidas TL no presente trabalho foram realizadas com a taxa de aquecimento de 10 °C/s.

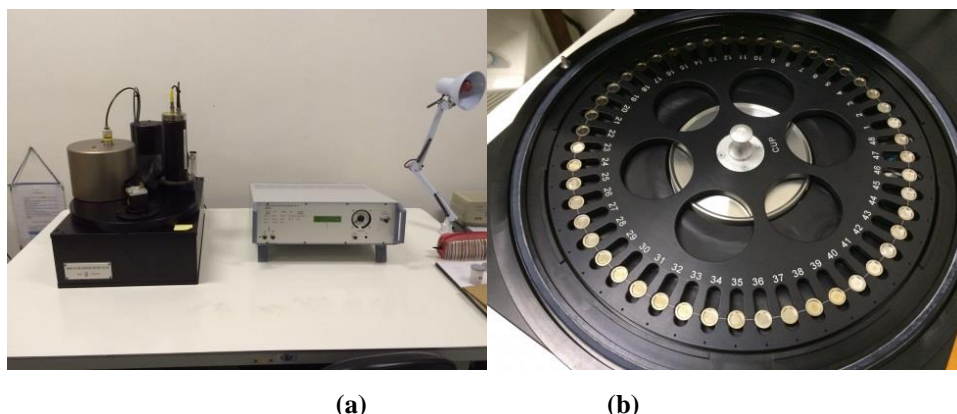


Figura 28- (a) Leitora TL /LOE da Risø. (b) Carrossel onde podem ser posicionadas até 48 amostras do equipamento Risø.

Para a avaliação dos efeitos da concentração de dopantes na resposta TL, os materiais $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ foram produzidos com concentrações de dopantes de 0,1% a 2%, em relação à massa total do material. As pastilhas foram irradiadas com 5 Gy de dose absorvida de radiação gama (Co-60) e lidas na Harshaw 3500. Para as análises dos efeitos do íon de lítio como codopante nas matrizes dos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, as pastilhas foram irradiadas com dose absorvida de 1 Gy de radiação gama (^{137}Cs) e lidas na Harshaw 5500.

A reprodutibilidade e a homogeneidade foram verificadas para as pastilhas mais sensíveis, que foram as de: $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$. O teste consistiu em três ciclos consecutivos de irradiação, leitura e tratamento térmico para as pastilhas de cada lote e, em seguida, foram calculados o valor médio das leituras (\bar{X}) e os respectivos desvios-padrões (S), os coeficientes de variações (CV_H) e os fatores de sensibilidades individuais para cada pastilha (F_s).

As pastilhas que apresentavam CV_H menores que 15% eram selecionadas para os estudos subsequentes, por exemplo, emissão TL em função da dose. Para o teste, as pastilhas foram irradiadas com uma dose de 10 Gy de radiação gama (^{60}Co) (CTR/IPEN) ou 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs) (Yale) e as leituras foram feitas no equipamento da Harshaw 3500 (GMR/IPEN) ou 5500 (Yale). A homogeneidade do lote refere-se à variação das leituras individuais em relação à média das leituras do lote e também pode ser utilizada como parâmetro para o selecionamento das pastilhas.

O estudo dos parâmetros cinéticos foi realizado para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, pelo método de forma de pico e por ajuste de curva. Para o estudo, os compostos foram irradiados com uma dose de

10 Gy, com fonte GammaCel de Co-60 (CTR/IPEN) e as curvas TL foram obtidas. Para o método de ajuste de curva, os parâmetros cinéticos são encontrados através da Equação 25, para o modelo geral ($b \neq 1$), e pela Equação 26 para o modelo de 1º ordem ($b=1$).

$$I(T) = I_m [b]^{b(b-1)} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \times \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{b(1-b)} \quad (25)$$

onde: $\Delta = 2kT/E$ e $\Delta_m = 2kT_m/E$.

$$I(T) = I_m \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) (1 - \Delta) - \Delta \right] \quad (26)$$

$$\text{onde: } \Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \Delta = \frac{2kT}{E}, I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} Z_m^{-1} \left[\frac{b}{Z_m} \right]^{b(1-b)} \text{ e } Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m.$$

Os parâmetros T_m e I_m são obtidos através da curva experimental. Para o ajuste das curvas, as Equações 25 e 26 foram inseridas no *software Origin 8.0*. Este programa possui uma rotina que ajusta a curva gerada com a equação de primeira ou ordem geral, de acordo com que é definido pelo usuário, gerando assim uma curva que é sobreposta à curva experimental, mostrando o ajuste e relatando o valor do teste Chi-quadrado.

5.4.6 Leitora LOE

Os estudos de LOE foram realizados no sistema TL/LOE da Risø, pertencente ao GMR/IPEN, mostrado na Figura 28. No equipamento é possível estimular as amostras com 28 LEDs na faixa de luz azul (470 nm) e 21 LEDs na faixa do infravermelho (800 nm- 900 nm).

Um esquema ilustrativo da parte interior da TL/LOE [Figura 29], mostra os principais elementos da Risø. A leitora também apresenta um sistema de filtros de detecção que evitam que a luz espalhada proveniente da fonte de estímulo atinja a fotomultiplicadora.

As medidas LOE foram feitas para os $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$. Para as análises, as pastilhas foram irradiadas com fonte beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) e em seguida foram estimuladas com LEDs azuis (80 mW/cm²) por LOE de onda contínua, com estimulação durante 50 segundos. A aquisição dos dados foi feita através do *software Analyst*, onde é visualizada a curva de decaimento TL/LOE.

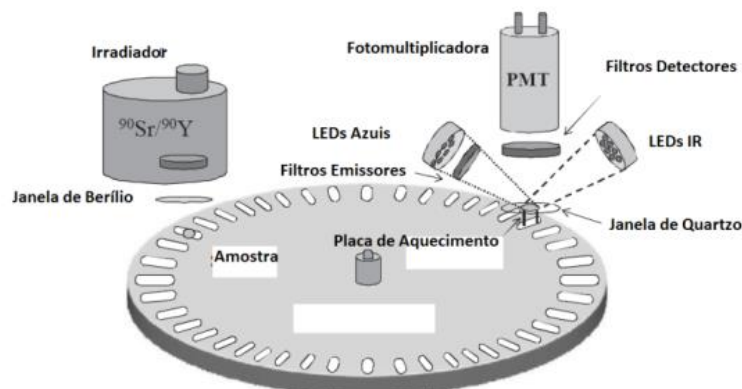


Figura 29- Esquema ilustrativo dos principais elementos da Leitora LOE/TL (Adaptação de YUKIHARA, 2011).

Para as análises de aquecimentos e limpezas parciais das armadilhas foram utilizadas as amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, respectivamente. Para limpeza parcial das armadilhas as amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foram irradiadas com doses de 5 Gy de radiação beta, seguidos de estímulos óticos, com LEDs azuis, por tempos variados (de 1 a 200 s) e por fim foram feitas as leituras TL dos dosímetros, com taxa de aquecimento de 10 °C/s.

Para as análises de aquecimentos parciais, as amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foram irradiadas com dose de 5 Gy, em seguida pré-aquecidas com temperaturas de 50 a 300 °C, com passo de 50 °C, e utilizando taxa de aquecimento controlado de 10 °C/s e resfriamento livre até a temperatura ambiente; em seguida, as amostras foram estimuladas óticamente, com LEDs azuis por 50 segundos, e foi observado a influência dos pré-aquecimentos nas curvas de decaimento LOE dos materiais.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo é dedicado à caracterização estrutural, ótica e dosimétrica do tetraborato de magnésio. Quanto à caracterização estrutural, serão discutidos resultados nos seguintes tópicos: análises térmicas (DTA/TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a caracterização ótica e dosimétrica das amostras, os resultados serão apresentados por meio das técnicas de radioluminescência (RL), termoluminescência (TL) e luminescência óticamente estimulada (LOE).

6.1 Caracterizações das amostras

6.1.1 Análises térmicas (DTA/TG) e Difração de raios X (DRX)

Os resultados de DTA e TG do composto obtido após a homogeneização dos reagentes de partida MgO e H_3BO_3 , em proporções estequiométricas para obtenção do MgB_4O_7 , são mostrados na Figura 30, na qual é possível dividir os eventos térmicos observados em três regiões distintas, designadas aqui de regiões I, II e III.

As regiões I e II são caracterizadas por eventos endotérmicos acompanhados por perda de massa. Na região I é observada uma perda de massa de 32 % e um pico endotérmico localizado entre 21 °C e 150 °C. Na região II, entre 150 °C e 300 °C, o pico endotérmico vem acompanhado de uma perda de massa mais acentuada, de cerca de 60 %. Na região III, que vai de 300 a 1000 °C é possível observar a presença de evento exotérmico, entre 600 °C e 800 °C, sem que haja perda significativa de massa.

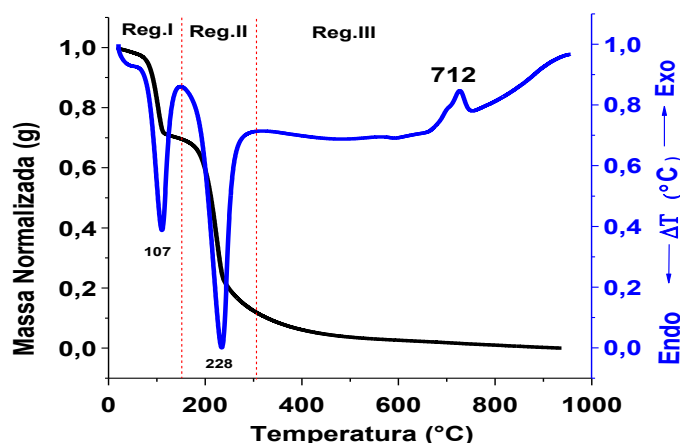


Figura 30- Curvas de DTA/TG após a mistura de reagentes MgO e H_3BO_3 .

Os resultados de DRX permitem uma análise complementar às medições de DTA/TG, de modo que também serão discutidas nesta secção.

Na Figura 31 (a, b e c) estão apresentados os difratogramas obtidos após a homogeneização manual dos reagentes de partida (sem calcinação), [Figura 31 (a)], após a calcinação por 7 horas a 100 °C, 200 °C [Figura 31 (b)], 300 °C e 400 °C [Figura 31 (c)]. As análises foram realizadas visando à identificação de fase cristalina após homogeneização. Os difratogramas são apresentados juntamente com as fases encontradas de acordo com o banco de dados cristalográficos ICSD.

Na amostra não calcinada foram encontradas misturas de fases do borato de magnésio hidratado, nas formas $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ (n° 00-020-0668), $\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ (n° 01-076-0540) e $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5) (\text{H}_2\text{O})$ (n° 01-071-0726). Nos difratogramas das amostras após calcinação em 100 °C e 200 °C por 7 horas são observadas as fases distintas do borato de magnésio hidratado na forma $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (n°: 00-015-0654) e do $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5) (\text{H}_2\text{O})$ (n° 01-071-0726).

O pico endotérmico e a perda de 32 % de massa observados na curva de DTA/TG [Figura 30] na região I (entre 21 e 150 °C) podem estar associados à decomposição de moléculas de água no composto. Os difratogramas mostram que após a calcinação a 100 e 200 °C por 7 horas é observada a desidratação do $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ e a decomposição do $\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$, fases estas observadas no difratograma do composto logo após a homogeneização [Figura 31 (a)]. Assim, os eventos térmicos observados na região I podem ser correlacionados à desidratação e decomposição das fases dos boratos.

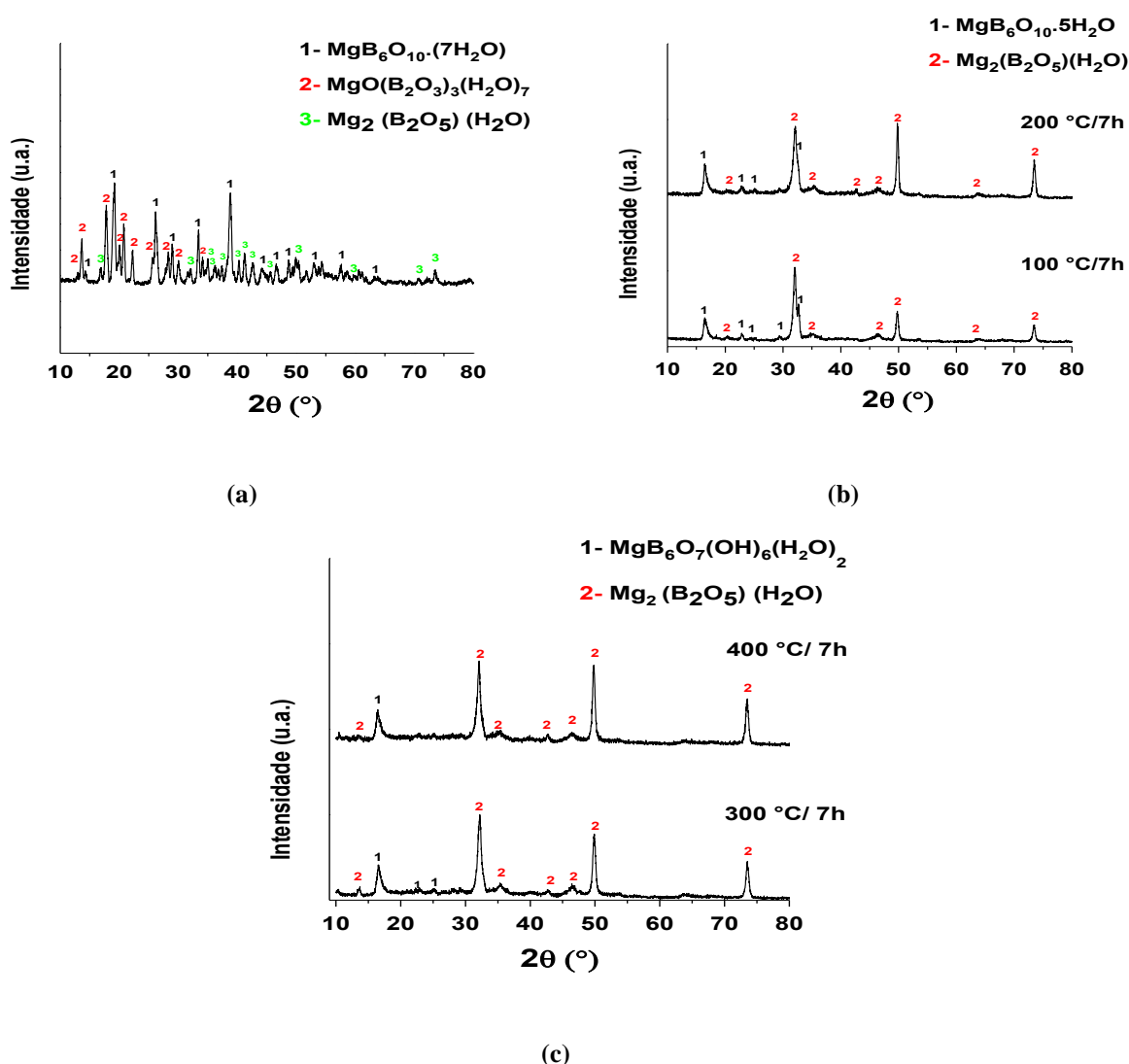


Figura 31 – Difrátogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidos do banco de dados ICSD, após a homogeneização manual dos reagentes MgO e H_3BO_3 (a), calcinação em 100 °C, 200 °C (b), 300 e 400 °C (c) por 7 horas.

Os difratogramas das amostras após calcinação em 300 °C e 400 °C são caracterizados pela fase de hidróxido de borato de magnésio hidratado na forma $\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (n°: 01.073-1254) e do $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ (n° 01-071-0726).

O 2° pico endotérmico (DTA) e a perda de massa de 60 % (TG) observados na região II (entre 150 °C e 300 °C) [Figura 30] também estão relacionados com a decomposição de moléculas de água e de grupos hidroxilas (OH) presentes na estrutura do composto $\text{Mg}(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2)$.

Com o aumento da temperatura para 600 °C, é possível identificar a coexistência de três fases distintas do borato [Figura 32(a)], tais como: $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{MgB}_4\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{B}_2\text{O}_4)(\text{OH})$.

O aumento da temperatura de calcinação de 400 °C a 600 °C promoveu uma decomposição da fase $\text{Mg}(\text{B}_6\text{O}_7)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ para a $\text{MgB}_4\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ e da fase do $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})$ para a $\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{B}_2\text{O}_4)(\text{OH})$ [Figura 32 (a)].

Após as temperaturas de calcinação em 700 °C e 800 °C [Figura 32 (b)] por 7 horas, são observadas as fases do $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (n° 00-016-0392), $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n° 00-024-0701) e $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ (n° 00-033-0859).

De acordo com os difratogramas apresentados, as calcinações entre 600 °C e 800 °C são fortemente marcadas por transições cristalinas. Eventos físicos como transições cristalinas podem ser observados nas curvas de DTA como picos exotérmicos (BROWN, 2004). Assim, o pico observado na região III (entre 600 °C e 800 °C) do gráfico de DTA está em concordância com os difratogramas apresentados, permitindo-nos confirmar a região de transições cristalinas para o borato [Figura 30].

Nessa região de temperatura também já é observada a formação da fase desejada do tetraborato de magnésio na forma hidratada, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (n° 00-016-0392), e além disso, a calcinação em temperaturas mais elevadas, como 700 °C, promove a volatilização dos íons Mg^{2+} , eliminando, assim, a fase do $\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{B}_2\text{O}_4)(\text{OH})$, observada após calcinação em 600 °C [Figura 32 (a)].

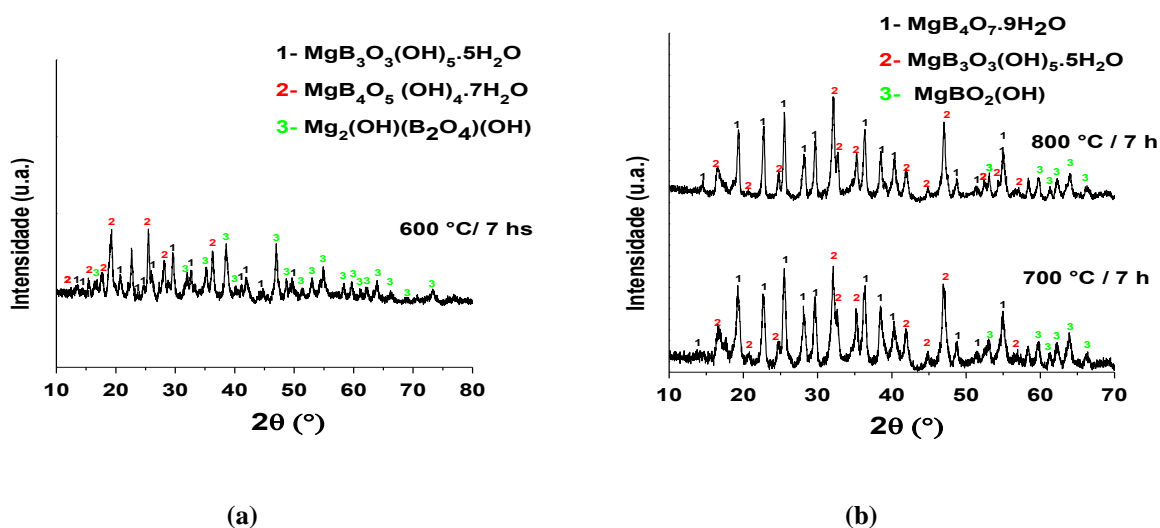


Figura 32– Difratogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidos do banco de dados ICSD, após calcinação a 600 °C (a), 700 °C e 800 °C por 7 horas (b).

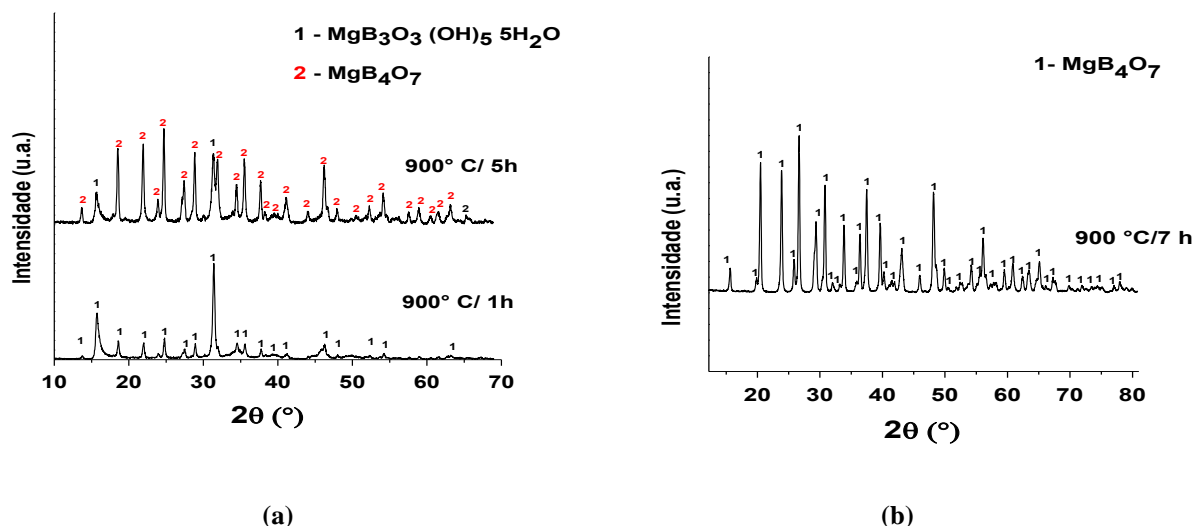


Figura 33– Difratomogramas experimentais, apresentados juntamente com padrões cristalográficos referentes à cada fase, obtidas do banco de dados ICSD, após calcinação em 900 °C por 1 e 5 horas (a) e por 7 horas (b).

Apesar de já ser observada a fase desejada do MgB₄O₇, após a calcinação a 800 °C por 7 horas, os difratogramas ainda indicam a presença de fases espúrias de boratos [Figura 32 (b)]. Por esse motivo, para a eliminação das fases indesejadas, a temperatura de calcinação foi aumentada para 900 °C, variando-se o intervalo de tempo de calcinação. Os difratogramas dos compostos calcinados em 900 °C, por 1 hora e por 5 horas, são mostrados na Figura 33 (a). Após a calcinação com estas temperaturas é observada a eliminação da fase do MgBO₂(OH), a desidratação do MgB₄O₇·9(H₂O) [Figura 33 (b)] e a presença das fases do MgB₄O₇ (n° 01-076-0666) e do MgB₃O₃(OH)₆·6(H₂O) (n° 00-024-0701).

Com o aumento da duração da calcinação para 7 horas, é observada a eliminação do composto MgB₃O₃(OH)₆·6H₂O e a permanência de fase única do MgB₄O₇, como pode ser observado nos resultados de DRX apresentados na Figura 33 (b). Assim, para a obtenção da fase desejada do MgB₄O₇, a calcinação dos reagentes de partida passou a ser realizada a 900 °C por 7 horas.

São encontrados poucos relatos na literatura que descrevem a síntese de preparação do composto de MgB₄O₇. Subanakov *et al.* (2014) produziram o MgB₄O₇:Dy e MgB₄O₇:Dy,Li para aplicações em dosimetria por meio de síntese de estado sólido e obtiveram a fase desejada do MgB₄O₇ a partir de calcinação em 850 °C durante 24 horas.

Apesar da redução da temperatura de calcinação, a duração do tempo de calcinação, utilizada pelos autores, é bastante longa o que demanda maior gasto de energia. O presente trabalho buscou uma melhor combinação entre o tempo gasto e a temperatura de calcinação para produção do composto. Apesar do aumento da temperatura em 50 °C, em comparação

com Subanakov *et al.* (2014), há uma redução de 17 horas no tempo de calcinação do composto produzido no presente trabalho.

Além da produção do composto puro, também foram produzidas amostras dopadas com íons terras raras (Dy, Nd, Ce) e codopadas com o metal Li. Todas essas amostras apresentaram fase única MgB_4O_7 (n° 01-076-0666), de modo que a adição de dopante não provocou a segregação de novas fases no material.

Para a avaliação do material em aplicações dosimétricas, todas as amostras dopadas ou codopadas foram estudadas na forma de pastilhas de 3 mm de diâmetro (como descrito no capítulo de Materiais e Métodos, na seção 5.1). Com o intuito de verificar se o processo de compactação do pó provoca alteração na cristalinidade do MgB_4O_7 , foram feitos os difratogramas das amostras pastilhas logo após a prensagem, antes e após a sinterização, que ocorreu a 950 °C por 2 horas e os resultados são mostradas na Figura 34. Observa-se nesta figura que o processo de compactação do pó e sinterização não alteram a cristalinidade do composto.

Também foram efetuadas análises de DTA/TG das pastilhas após a sinterização em 950 °C por 2 horas. Na Figura 35 é possível visualizar uma banda exotérmica larga com pico em torno de 100 °C e uma banda endotérmica em 670 °C. Porém, a perda de massa durante todo o intervalo de temperatura em que foram feitas as análises, entre 25 °C e 950 °C, é irrelevante (< 3%). Tal resultado é de extrema importância, pois mostra que não ocorrerá perda de massa durante o tratamento térmico de reutilização dos dosímetros, que foi realizado a 500 °C por uma hora. A perda de massa altera diretamente a sensibilidade TL do material, como mostrado na seção 4.6.4 [BOS, 2001].

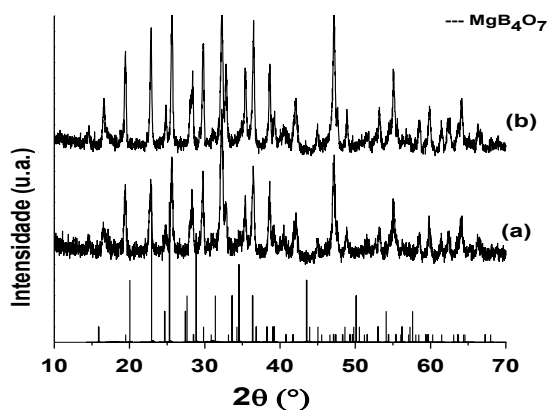


Figura 34 – Difratogramas das pastilhas de MgB_4O_7 obtidos (a) após a compactação do pó e (b) após a sinterização das pastilhas a 950 °C por 1 hora.

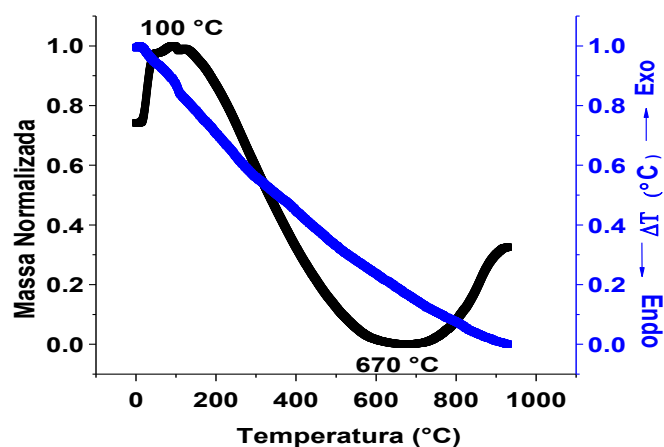


Figura 35 – DTA/TG da pastilha de MgB_4O_7 após sinterização em 950°C por 2 horas.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 36, podem ser observadas imagens de MEV dos grãos do MgB_4O_7 obtidos após a moagem e a separação granulométrica dos pós. Ampliando-se as imagens pode-se visualizar que após o processo de moagem, os grãos ainda se encontram bastante aglomerados. Ainda de acordo com a micrografia, nota-se que os grãos de MgB_4O_7 apresentam morfologia nitidamente irregular, com diâmetros entre $75\ \mu\text{m}$ e $150\ \mu\text{m}$ devido à separação granulométrica [Figura 36 (b)].

Nas micrografias do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ [Figura 37], obtidas por meio da técnica de elétrons retroespalhados, foram observados, em alguns pontos específicos, aglomerações de partículas. As mesmas amostras foram investigadas por EDS, em que se confirmou que as partículas aglomeradas eram disprósio em algumas regiões específicas na superfície dos grãos e das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ [Figura 37]. Aparentemente, o disprósio não se difundiu pela superfície do MgB_4O_7 , permanecendo isolado na forma de aglomerados em pontos específicos, o que coincide com as observações feitas por meio dos difratogramas dos pós, após a calcinação, e das pastilhas sinterizadas, onde não são observadas fases relacionadas ao disprósio. A concentração de disprósio utilizada para dopagem do MgB_4O_7 foi de 0,5 % em relação à massa total do composto, conforme apresentado na seção 5.1. Tal concentração pode ter excedido o limite de solubilidade do composto, o que causou a formação de precipitados que podem ser observados em pontos específicos na superfície do grão e das pastilhas dopadas.

Nas análises de EDS dos grãos de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ foram identificados os elementos magnésio, oxigênio e o disprósio [Figura 38]. O elemento boro ($Z = 5$), por ser um elemento leve, não pode ser identificado por essa técnica. Devido às limitações instrumentais do sistema de detecção de radiação do equipamento e o baixo rendimento de raios X para os elementos leves, muitas vezes é difícil quantificar elementos com $Z < 6$ (HOLLER *et al.*, 2009).

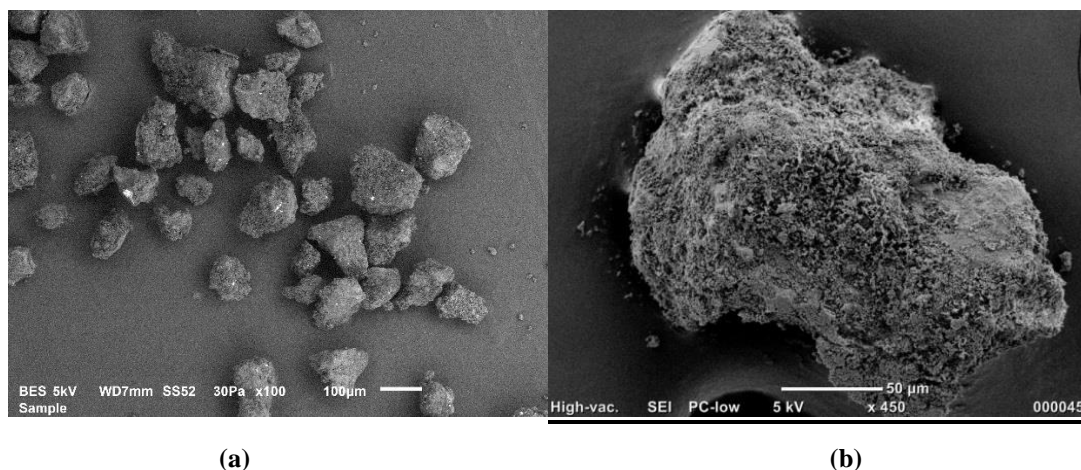


Figura 36- (a) Micrografias (MEV) dos grãos de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ obtidas após a calcinação do composto a 900°C por 7 horas. (b) Os grãos apresentam tamanho entre 75 e 150 μm e morfologia bastante irregular.

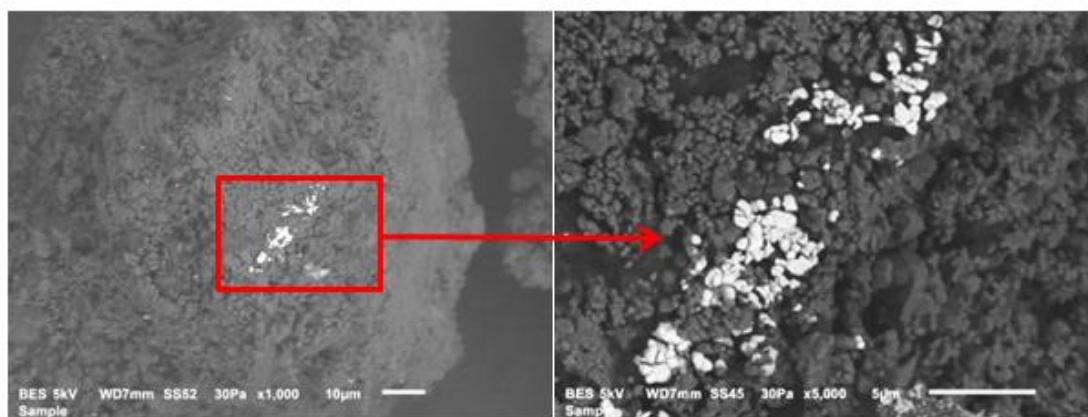


Figura 37- Micrografias dos grãos de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ obtidos após a calcinação do composto a 900°C por 7 horas. Nota-se, no detalhe, regiões esbranquiçadas localizadas em pontos específicos do grão.

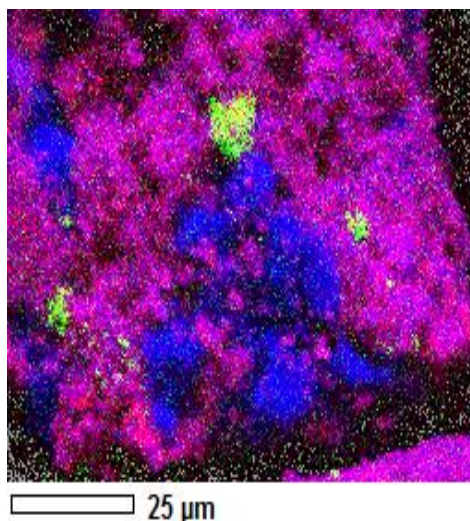


Figura 38- Imagem de EDS do grão de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$. Foram identificados os elementos Mg (em roxo), O (em azul) e Dy (em verde).

As Figura 39 (a) e 39 (b) mostram micrografias da superfície das pastilhas de MgB_4O_7 , logo após a prensagem (sem sinterização) e a após a sinterização a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Observa-se nitidamente o efeito da sinterização na redução de poros da pastilha MgB_4O_7 . Essa redução resulta em uma maior rigidez estrutural do material das pastilhas. É de fundamental importância para aplicações dosimétricas que a pastilha seja coesa e com superfície homogênea, uma vez que a reprodutibilidade do sinal luminescente é comprometida com pastilhas de superfícies porosas.

Além disso, a condutividade térmica e as propriedades óticas são bastante reduzidas em superfícies porosas, fato que pode ser confirmado na secção 6.2.1, onde são mostrados os resultados relativos ao estudo da emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função da temperatura de sinterização das pastilhas. Nota-se que a pastilha na Figura 39, sinterizada, apresenta superfície mais homogênea. A Figura 40 mostra a superfície da pastilha ampliada em 2000 vezes; observa-se em algumas regiões um aglomerado de partículas, resultante do processo de sinterização.

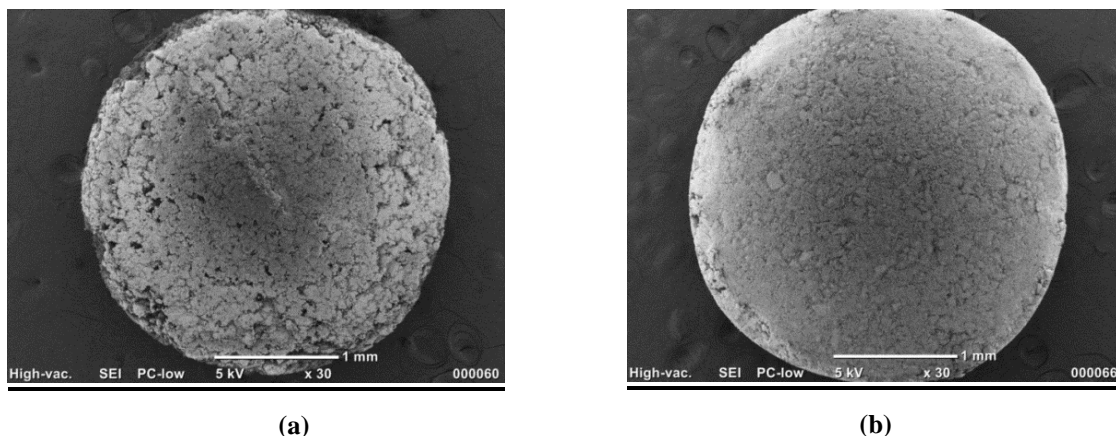


Figura 39– (a) Imagem da pastilha de MgB_4O_7 sem sinterização. (b) Imagem após a sinterização a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

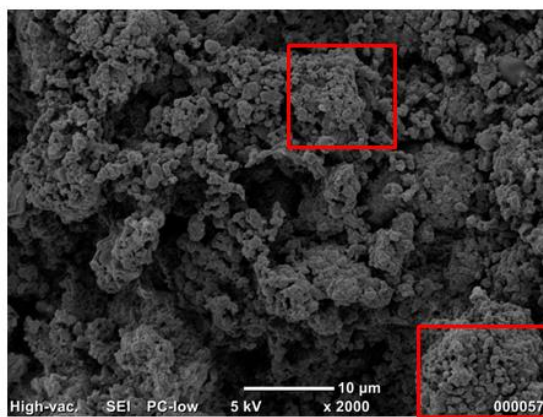


Figura 40– Imagem de MEV das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ após sinterização $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Pode-se notar as regiões formadas por aglomerados de partículas.

6.1.3 Radioluminescência (RL)

Na Figura 41 (a) podem ser observados os espectros de RL das pastilhas de MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$; na Figura 41 (b) são mostrados os espectros de RL das amostras de MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$.

No espectro RL do MgB_4O_7 sem dopante não é observado nenhum tipo de emissão luminescente na região entre o ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV).

Yukihara *et al.* (2014) estudaram o MgB_4O_7 , sem dopante, produzido por síntese de combustão, e observaram emissão RL, em 550 nm. Os autores associaram a emissão a transições eletrônicas do manganês (Mn^{2+}) introduzidos na matriz através do nitrato de magnésio, que constitui um dos principais reagentes de partida para a produção do tetraborato por síntese de combustão. De acordo com os autores, o nitrato de magnésio possui na sua

constituição o elemento manganês na proporção de 2 ppm, causando ,assim, a introdução de impurezas na matriz do tetraborato.

Os espectros RL dos compostos, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, apresentam emissões, em: 490, 590, 670 e 760 nm [Figura 41], que são referentes a emissões típicas das transições eletrônicas do íon Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_J$) (YUKIHARA *et al.*, 2013, 2014). Outro aspecto bastante relevante que pode ser observado é o acréscimo da intensidade RL do composto codopado com o metal lítio, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$; tal fato também pode ser observado nas emissões TL do composto (secção 6.2.4).

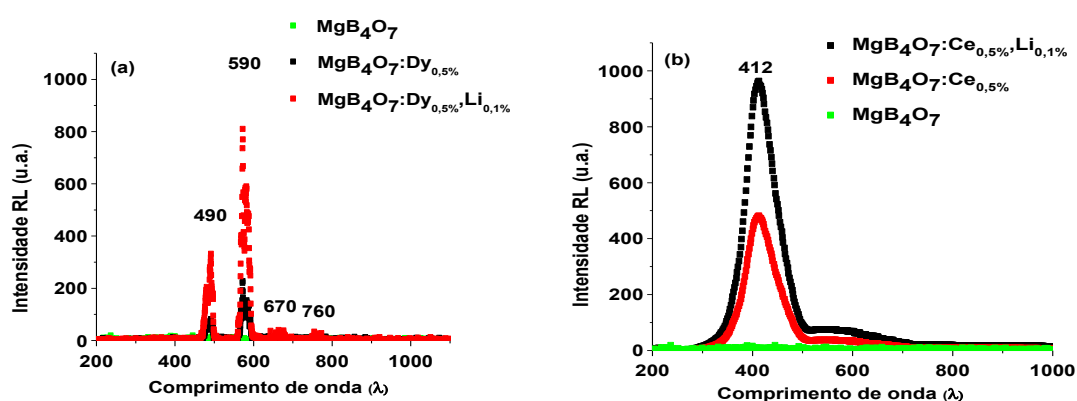


Figura 41— (a) Espectros de emissões RL dos compostos MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.
(b) Espectros de emissões RL $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.

O espectros RL dos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ são mostrados na Figura 41 (b), e consistem em uma larga banda de emissão na região UV, que é atribuída à emissão $5d \rightarrow 4f$ ($^2\text{F}_{7/2}$ ou $^2\text{F}_{5/2}$) do Ce^{3+} . O máximo do pico de emissão está localizado em aproximadamente 412 nm. Também é notado que o sinal RL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ é aumentado com a introdução do codopante Li. Como a posição da banda de emissão do íon Ce^{3+} é bastante influenciada pelo campo cristalino, são encontradas emissões relacionadas ao íon terra rara da região do UV, como no $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, até o vermelho como no $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}$ (DORENBOS,2000). A emissão do Ce^{3+} na região do UV foi observado em outros sistemas boratos e também para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ produzido por combustão (YUKIHARA *et al.*, 2013).

Também é notado que a presença do Li, como codopante do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$, não altera a estrutura de emissão RL e TL dos compostos; assim, o metal alcalino atuaria como elemento que provoca melhor incorporação dos dopantes na matriz do MgB_4O_7 , através do processo de compensação de cargas, facilitando a substituição do Mg^{2+}

pelo Ln^{3+} , o que acarreta no aumento da eficiência luminescente dos dosímetros (YUKIHARA *et al.*, 2014).

Os íons terras raras $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ quando são introduzidos na matriz do MgB_4O_7 provocam distorção na sua rede cristalina, por serem trivalentes, entram no sítio do magnésio (Mg^{2+}), que é divalente. Sendo assim, para que seja mantida a neutralidade de carga da rede cristalina é necessário que haja uma compensação de cargas do sistema. Tal compensação pode ser feita com a introdução dos íons monovalentes de lítio ou sódio.

Como os íons Dy^{3+} e Ce^{3+} , com raios iônicos de 0,91 Å e 1,02 Å respectivamente, entram no sítio do Mg^{2+} (0,86 Å), devido à maior proximidade de seus raios iônicos; tal substituição acarreta em criação de defeito com carga efetiva positiva (Ln_{Mg}^+), que pode ser compensado pela introdução de um íon monovalente. O codopante Li^+ (0,90 Å), quando introduzido na rede do borato, tem maior chance de entrar no sítio do Mg^{2+} (0,86 Å), criando assim um defeito com carga efetiva negativa na rede (Li_{Mg}^-), que pode compensar o defeito com carga positiva criado com a introdução do Dy^{3+} ou Ce^{3+} , promovendo assim neutralização da rede cristalina. Assim na presença do Li^+ , a incorporação do lantanídeo trivalente na rede é mais efetiva (YUKIHARA *et al.*, 2013).

Foram obtidos os espectros de RL para os compostos dopados com íons terra raras de neodímio (Nd), porém não foram visualizadas emissões RL na região do UV-IR do composto. Acredita-se que possivelmente as emissões RL do composto estejam localizadas em regiões de comprimento de onda do IR.

6.2 Termoluminescência

Nas medições de TL foram usadas 5 pastilhas, de maneira que cada resultado corresponde à média das intensidades das emissões TL medidas. As incertezas associadas aos resultados foram de no máximo 15%.

6.2.1 Efeito da sinterização na emissão TL

O efeito das sinterizações nas emissões TL dos compostos de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ é mostrado na Figura 42. Após cada sinterização, as pastilhas foram irradiadas com 10 Gy de radiação gama de ^{137}Cs e cada ponto no gráfico representa o valor médio das áreas abaixo do pico de emissão TL em 250 °C para 5 pastilhas.

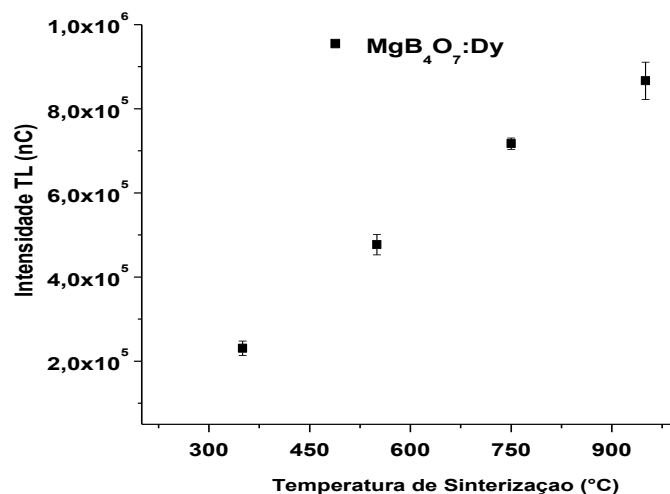


Figura 42 – Intensidade do pico TL, em 250 °C, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função da temperatura de sinterização das pastilhas, após irradiação com dose absorvida de 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs).

Os resultados obtidos demonstram que o acréscimo da temperatura de sinterização das pastilhas provoca aumento da eficiência TL dos compostos. Assim, além das propriedades mecânicas, as propriedades térmicas e óticas das pastilhas também são aprimoradas com a sinterização adequada. Nas imagens de MEV, observadas na seção 6.1.2 [Figura 39 (a)], nota-se que a pastilha de MgB_4O_7 sem sinterização é bastante porosa e a porosidade nos materiais cerâmicos tem influência dramática sobre a sua condutividade térmica. A transferência de calor através dos poros é normalmente lenta e ineficiente e os poros normalmente contêm ar estagnado, que possui condutividade térmica extremamente baixa (SOMIYA, 2013). Como a técnica TL utiliza justamente o calor como fonte de estímulo para emissão luminescente das pastilhas, e uma vez que a condutividade térmica de um material é reduzida com o aumento da porosidade do material, é possível afirmar que a sensibilidade TL da pastilha de MgB_4O_7 é fortemente afetada pela sua porosidade. Assim, durante a medição TL a condutividade térmica é mais eficaz nas pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ que foram sinterizadas a 950 °C por 2 horas, em relação às que não foram submetidas ao processo de sinterização.

A força motora do processo de sinterização está na redução da energia livre de Gibbs da superfície das partículas, que provoca a redução dos poros nessa região. A superfície de uma partícula é constituída de alta concentração de defeitos estruturais e ligações rompidas, de modo que a energia livre nessa região é superior, em comparação com a parte interior da sua estrutura cristalina, em que idealmente os átomos estão arranjados em suas posições mais estáveis (CHIANG *et al.*, 1997). Assim, o aumento de temperatura na sinterização reduz a

energia livre da superfície das partículas de MgB_4O_7 , reduzindo assim a área de superfície através de diminuição dos poros.

O mecanismo de sinterização utilizado no presente trabalho foi o de estado sólido. Nesse tipo específico de sinterização, o transporte de matéria é feito através de difusão de vacâncias pela rede cristalina, que é descrita pela teoria de discordâncias das partículas. Considerando que a geometria das partículas apresenta curvaturas, a teoria descreve que a diferença de pressão entre essas regiões produz variações nas concentrações de vacâncias. As regiões côncavas das partículas possuem concentrações de vacâncias mais elevadas que as regiões convexas e o aumento de temperatura durante a sinterização provoca fluxo de vacâncias para regiões de maior concavidade (GALMARINI, 2011).

Durante a sinterização, é criada uma região de conectividade entre as partículas, denominada de pescoço. Com o aumento de temperatura o raio do pescoço cresce, e o gradiente de concentração de vacâncias muda e, com ele, a taxa de transporte de vacâncias pela rede. Tal mudança será diretamente proporcional à temperatura de sinterização em que as partículas estarão submetidas. Assim, a evolução da sinterização, e consequentemente do transporte vacâncias pela rede cristalina, aumenta com a temperatura (GALMARINI, 2011).

Como descrito na seção 4.4 de Materiais e Métodos, a estrutura do MgB_4O_7 é composta por cadeias tridimensionais de grupos aniônicos de BO_3^{3-} e BO_4^{4-} , que durante o processo de irradiação e leitura, atuam como possíveis vacâncias de ânions ou cátions (armadilhas de elétrons ou buracos) (PORWAL *et al.*, 2005). Logo, o aumento de temperatura de sinterização do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ favorece a difusão de grupos aniônicos de BO_3^{3-} e BO_4^{4-} através da rede cristalina, o que implica diretamente no aumento de vacâncias de cátions/ânions na rede e da probabilidade de captura de cargas durante o processo de irradiação.

Relatos na literatura indicam que temperaturas de sinterização mais elevadas também provocam aumento na sensibilidade TL e RL de compostos, como do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e MgO (YUKIHARA *et al.*, 2013). Comprovando-se que as pastilhas de MgB_4O_7 sinterizadas a 950 °C por duas horas apresentaram melhor resistência mecânica, térmica e óptica em relação às sinterizadas em temperaturas mais baixas, escolheu-se empregar somente as pastilhas dopadas e codopadas sinterizadas nessas condições para os estudos de TL e LOE.

6.2.2 Emissão TL em função da concentração de dopante

Na Figura 43 são observadas as intensidades máximas dos picos TL em 250 °C, 290 °C e 365 °C dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, respectivamente, em função da concentração de dopantes. As emissões TL mais intensas foram exibidas para os materiais dopados com 0,5 % de concentração, em relação à massa total do composto.

A redução da intensidade TL em função da concentração é denominada de efeito *quenching* (ANTON e LIBOWITZKY, 2004). O aumento da concentração do dopante na rede do MgB_4O_7 causa intensificação no processo competitivo das armadilhas ou centros de recombinações que dão origem às emissões TL dos compostos. Tais processos competitivos aumentam a probabilidade das transições não radiativas via acoplamento elétron-fônon. Nesse tipo de transição eletrônica, o sistema retorna ao estado fundamental através da dissipação de energia na rede cristalina (fônons) e não por emissões luminescentes, decrescendo assim a eficiência luminescente dos compostos (McKEEVER, 1985).

Com base nos resultados obtidos, as caracterizações TL e LOE foram realizadas com os compostos de MgB_4O_7 com concentração de 0,5% de dopante em relação à massa do composto.

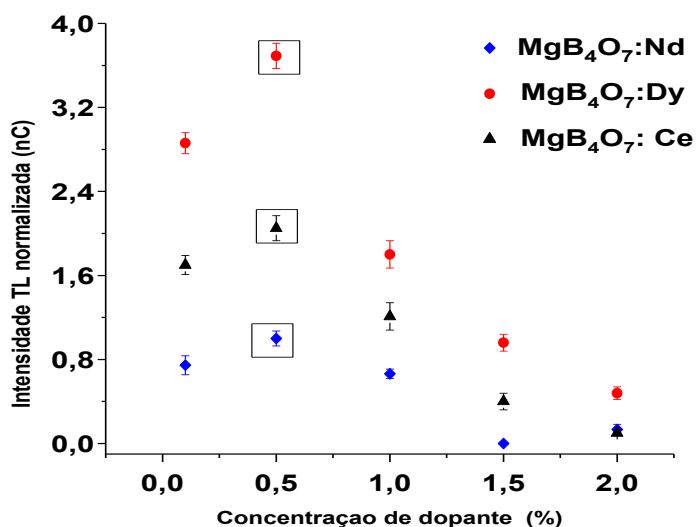


Figura 43- Intensidades TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ em função da concentração de dopante. Foram utilizadas concentrações variando de 0,1 % a 2 % de dopante na matriz do MgB_4O_7 . Todas as amostras foram irradiadas com uma dose absorvida de 5 Gy de radiação gama (^{60}Co).

6.2.3 Curvas de emissão TL

Na Figura 44 são apresentadas as curvas de emissão TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}$, expostas à radiação gama (^{60}Co) com uma dose absorvida de 5 Gy. As curvas TL estão normalizadas e são comparadas no mesmo gráfico.

A curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ apresenta dois picos localizados em 250 e 420 °C, cujas emissões são associados às transições ópticas do Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_J$) (CAMPOS e FILHO, 1990; PROKIC, 1986). A curva de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}$ apresenta pico em 290 °C, associada às transições eletrônicas do Ce^{3+} (5d-4f), com emissão na região do UV (DORENBOS, 2000). O pico de emissão TL mais intenso do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ está localizado em 365 °C (DORENBOS e BOS, 2008). Também é observado que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ apresenta dois picos TL localizados em baixas temperaturas, em 78 e 132 °C respectivamente. Como esses picos não são de interesse para dosimetria por decaírem rapidamente após o processo de irradiação, não serão considerados neste estudo.

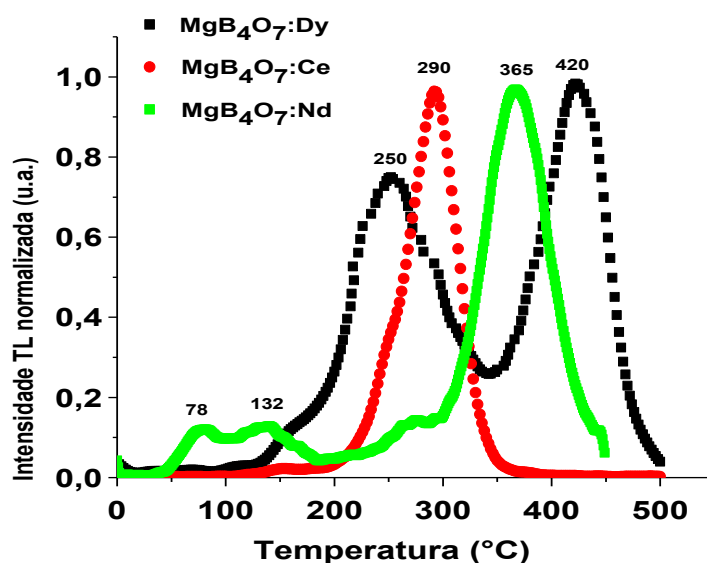


Figura 44- Curvas de emissão TL de amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ln}$ (Ln = Dy, Ce, Nd), irradiados com 5 Gy (^{60}Co).

Os resultados obtidos sugerem que o número de picos TL e as respectivas temperaturas de intensidade máxima variam de acordo com o dopante utilizado na matriz. Assim, os mecanismos de captura e recombinação de cargas que dão origem às emissões TL são distintos.

Alguns trabalhos indicam que os níveis de energia do íon Ce^{3+} estão localizados em regiões mais profundas na banda proibida (BOS *et al.*, 2011), e durante a irradiação esses níveis atuam como centros de captura (armadilhas) de buracos, formando os estados Ce^{4+} ($\text{Ce}^{3+} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+}$), onde h^+ representam os buracos. Os elétrons são capturados pelos grupos aniônicos de boratos BO_3^{3-} ($\text{BO}_3^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{BO}_3^{4-}$), que atuarão como armadilhas de elétrons.

Durante o aquecimento (leitura TL), os elétrons serão liberados das armadilhas de BO_3^{4-} e se recombinam nos centros Ce^{4+} , formando o estado excitado do $(\text{Ce}^{3+})^*$, retornando ao estado fundamental com a emissão de fótons de luz ($\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^* \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{h.v.}$), de modo que o centro Ce^{4+} atua como centro de recombinação durante o estímulo TL. A emissão tem comprimento de onda típico das transições eletrônicas do Ce^{3+} , como pode ser observado nos resultados de RL, na secção 6.1.3. O esquema ilustrativo do mecanismo de captura e recombinação de cargas que dá origem às emissões TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ é mostrado na Figura 45 (YUKIHARA *et al.*, 2014).

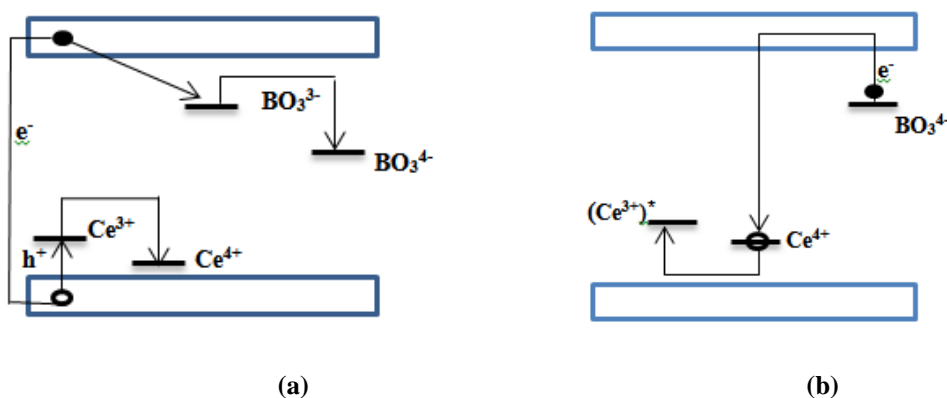


Figura 45 - Mecanismo associado à emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$. Os símbolos \bullet e \circ representam os elétrons e buracos, respectivamente. (a) Durante a irradiação, elétrons e buracos são liberados na rede cristalina do MgB_4O_7 e capturados pelos sítios do BO_3^{3-} e Ce^{3+} , respectivamente; (b) Durante o estímulo térmico, os elétrons são liberados das armadilhas e se recombinam nos sítios dos íons de Ce^{4+} , formando o estado excitado do $(\text{Ce}^{3+})^*$ que retorna ao estado fundamental com emissões de fótons de luz (Adaptado de Yukihiro *et al.*, 2014).

Conforme Bos *et al.* (2011), o Dy^{3+} e o Nd^{3+} também poderão atuar como centros de recombinação na matriz do MgB_4O_7 . O Dy^{3+} dá origem ao pico de emissão TL em 250 °C e em 420 °C. O Nd^{3+} dá origem ao pico em 365 °C. Os mecanismos de origem das emissões TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$ são mostrados no esquema ilustrativo da Figura 46. Nesse caso, durante o processo de irradiação dos compostos, os grupos aniônicos BO_3^{3-} do borato atuarão como armadilhas de buracos ($\text{BO}_3^{3-} + \text{h}^+ \rightarrow \text{BO}_3^{2-}$) e os estados trivalentes dos

compostos ($\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$) atuarão como armadilhas para os elétrons, formando os estados divalentes dos íons Dy^{2+} ou Nd^{2+} ($\text{Dy}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Dy}^{2+}$ ou $\text{Nd}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Nd}^{2+}$) [Figura 46 (a)].

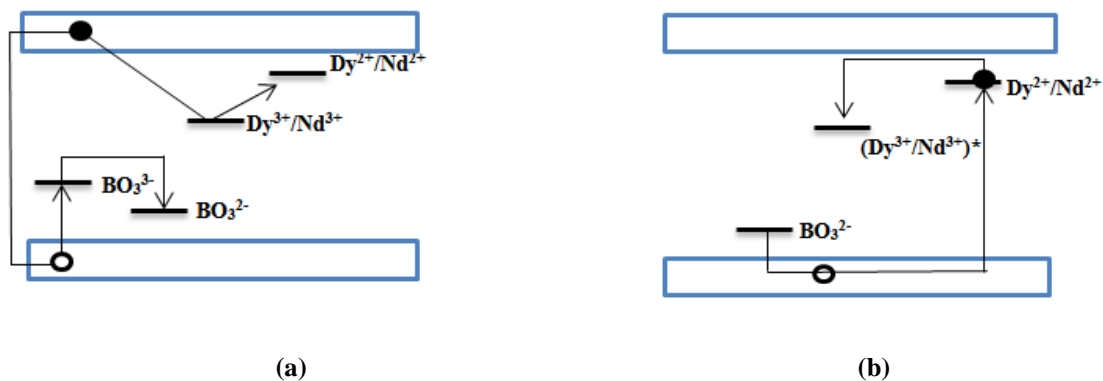


Figura 46- Mecanismo associado à emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$, em que os símbolos • e ○ representam os elétrons e buracos, respectivamente. (a) Durante a irradiação, elétrons e buracos são liberados na rede cristalina do MgB_4O_7 , e capturados pelos sítios do Dy/Nd^{3+} e BO_3^{3-} , respectivamente. (b) Durante o estímulo, os buracos são liberados dos centros BO_3^{2-} , e se recombinam nos sítios do Dy/Nd^{2+} , que retornam ao estado excitado do $(\text{Dy}/\text{Nd}^{3+})^*$ e o processo de relaxação até o estado fundamental é responsável pelas emissões do Dy/Nd^{3+} (Adaptação de Yukihiro *et al.*, 2014).

Durante as análises TL dos compostos [Figura 41 (b)], os buracos irão se recombinar nos centros divalentes de Dy^{2+} ou Nd^{2+} , formando assim os estados excitados dos $(\text{Dy}^{3+})^*$ e $(\text{Nd}^{3+})^*$, que retornarão ao estado fundamental emitindo fótons ($\text{Dy}/\text{Nd}^{2+} + h^+ \rightarrow (\text{Dy}/\text{Nd}^{3+})^* \rightarrow \text{Ce}/\text{Nd}^{3+} + h\nu$), com comprimentos de onda típicos das transições eletrônicas dos Dy^{3+} e Nd^{3+} . Vale ressaltar que o segundo pico de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, em 420 °C, também é associado às recombinações de buracos nos centros dos íons divalentes Dy^{2+} , que ocorrem em regiões mais profundas na banda proibida.

A associação do pico de emissão TL em 250 °C do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ com emissões luminescentes dos estados excitados do Dy^{3+} foi descrita por Porwal *et al.* (2005), que observaram, através da técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética, a destruição dos centros BO_3^{2-} ($\text{BO}_3^{2-} \rightarrow \text{BO}_3^{3-} + h^+$), com liberação de buracos durante o aquecimento do borato entre 150-250 °C. Os autores, através da técnica de fluorescência, confirmaram que os buracos se recombinam nos centros dos íons no estado divalente (Dy^{2+}), dando origem aos estados excitados do Dy^{3+} , que retornam ao estado fundamental com emissão de fótons de luz.

O modelo qualitativo descrito traz uma primeira aproximação para elucidação do fenômeno TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ produzidos aqui por síntese de estado sólido. Apesar de ser necessária a validação do modelo

experimentalmente através de técnicas complementares, como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, esse tratado teórico elucida a fenomenologia luminescente nos tetraboratos. Esse modelo é uma adaptação do descrito por Yukirara *et al.*, (2014) na elucidação do fenômeno TL para os tetraboratos produzidos por síntese combustão.

6.2.4 Efeito do codopante lítio na matriz do MgB_4O_7

Os efeitos do íon lítio como codopante nas matrizes dos $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ são mostrados na Figura 47 (a), (b) e (c). Os resultados obtidos mostram que a adição do metal alcalino, na proporção de 0.1 % em relação à massa total do composto, aumenta a eficiência TL dos boratos, de modo que foi possível produzir cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ com sensibilidades TL aproximadamente 4 vezes maior que a do MgB_4O_7 dopado apenas com os íons terras raras Dy, Ce e Nd.

Vale ressaltar que a introdução do codopante na matriz não altera a quantidade de picos de emissão TL dos compostos. Ou seja, o Li não introduz nenhum tipo de armadilha adicional na matriz, atuando apenas como elemento sensibilizador, melhorando a incorporação dos elementos terras raras no MgB_4O_7 .

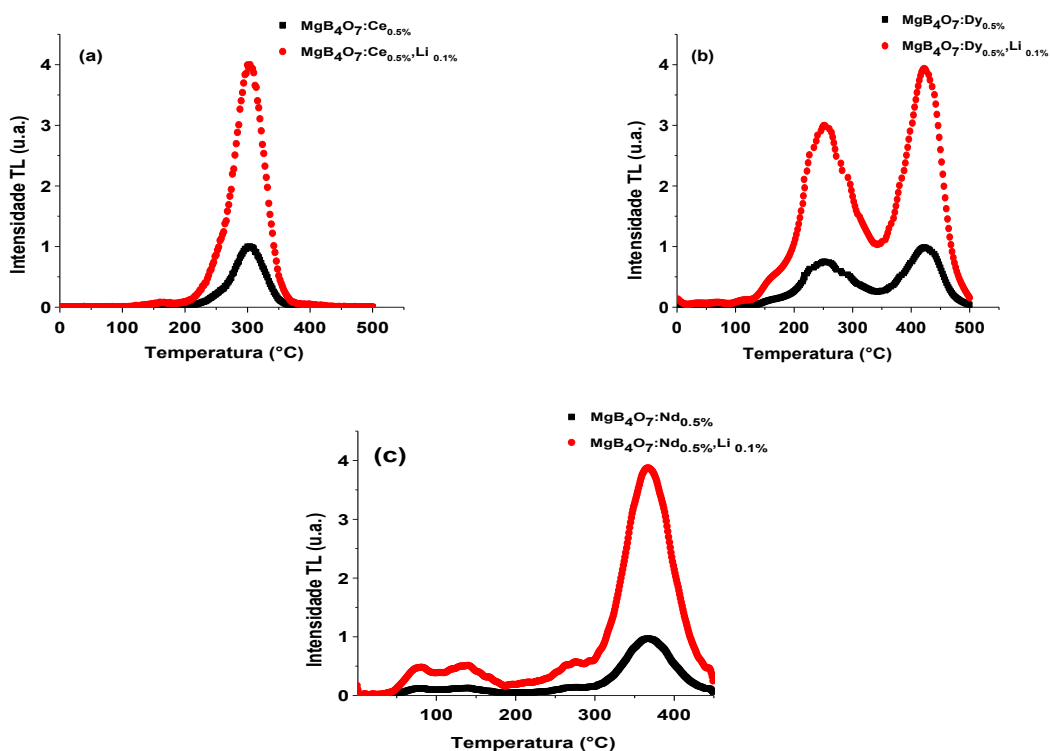


Figura 47– Curvas de emissão TL de amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ (a) ; $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ (b); e de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ (c).

O efeito do Li como codopante na matriz do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ foi descrito por Prokic (2000), que observou um aumento da sensibilidade TL da ordem de 3 vezes, em comparação com o composto dopado apenas com Dy. Essa autora também observou que a introdução do Li como codopante na matriz não alterou a estrutura da curva de emissão TL do composto.

Yukihara *et al.* (2014) também observou um aumento na sensibilidade TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ln}$ (Ln: Nd, Pr, Sm, Eu e Dy), produzidos por síntese de combustão, quando codopados com o Li, em diferentes proporções. Esse aumento também apresentou a mesma ordem de grandeza, cerca de 4 vezes, em comparação com o material com apenas um dopante. Como descrito na secção 6.1.3, a introdução do Li nas matrizes do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ também aumentou a intensidade RL dos compostos, da ordem de 4 vezes. Tais resultados estão de acordo com os da presente secção.

6.2.6 Tratamento térmico de reutilização

No presente trabalho, buscou-se avaliar o tratamento térmico de reutilização mais eficiente para os compostos de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ aqui produzidos.

Figura 48 (a), (b) e (c) apresenta a intensidade da resposta TL residual ou “background” em função da temperatura utilizada para os tratamentos térmicos (300, 400 e 500 °C). Para cada temperatura de tratamento e dose, 5 pastilhas foram utilizadas, e foram realizados 5 ciclos para verificação da reprodutibilidade das medidas, de modo que cada ponto nos gráficos representa a média e o desvio padrão de 25 medidas de sinal residual.

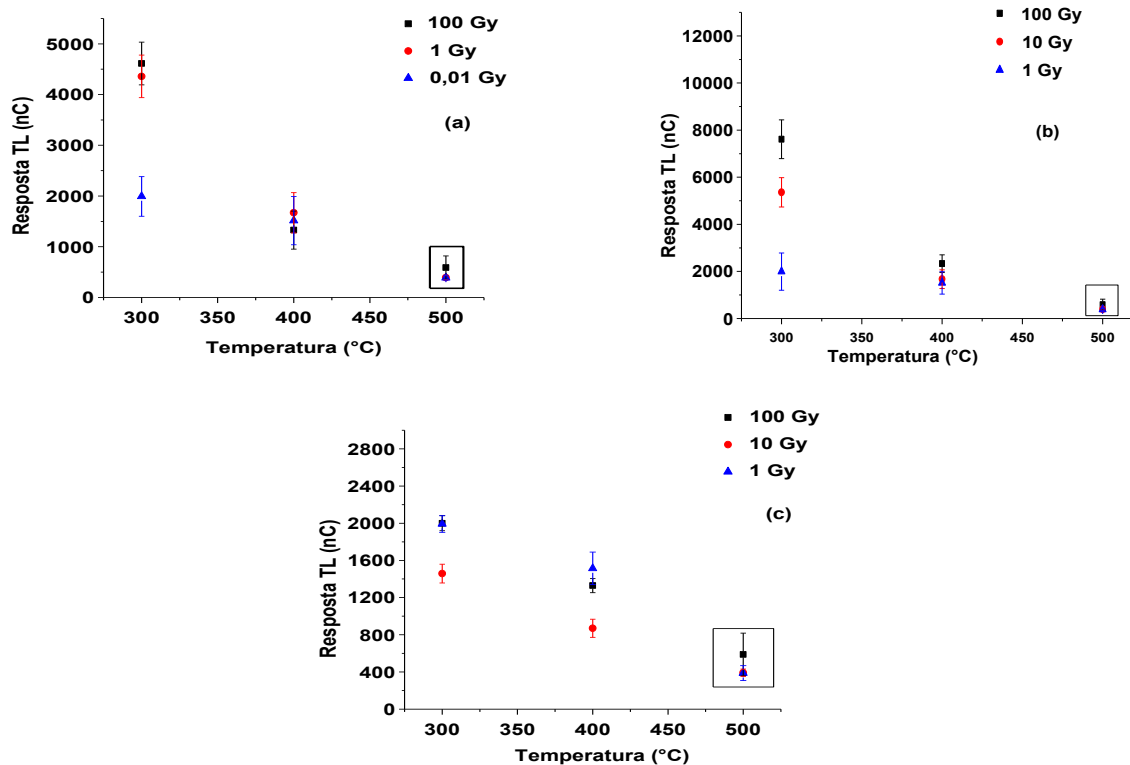


Figura 48- Resposta TL em função da temperatura de tratamento térmico de reutilização. Para o teste as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foram irradiadas com doses de 0,01, 1,0 e 100 Gy (a) e com doses de 1, 10 e 100 Gy para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (b) e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (c), em seguida foram feitas as leituras TL, tratamento térmico e leitura do *background*.

É desejável que após o tratamento térmico o dosímetro não apresente resposta TL residual significativa. A observação de sinal residual implica que tal tratamento não remove completamente cargas ainda existentes nas armadilhas, podendo interferir nas futuras medidas com o dosímetro.

A partir dos resultados, nota-se que tratamento térmico a 300 °C por 1 hora não é adequado para remover o sinal residual TL dos compostos. Os resultados também indicam que há uma maior dispersão (desvio padrão) do sinal residual quando foi empregado tratamento à 300 °C por 1 hora [Figura 48 (a), (b) e (c)].

O tratamento a 400 °C possibilita reduzir o *background* e ocorre uma menor dispersão dos valores em função da dose. Porém, os menores valores de *background* e dispersão do sinal foram obtidos após o tratamento a 500 °C por 1 hora. Desse modo, o melhor tratamento térmico de reutilização encontrado para as pastilhas estudadas no presente trabalho foi de 500 °C por 1 hora, com resfriamento rápido.

A taxa de resfriamento após o tratamento térmico é outro fator que deve ser levado em consideração, pois resfriamentos lentos podem ocasionar reestruturação interna do cristal, resultando num arranjo final diferente daquele existente antes do tratamento (FURETTA, 2003). Os resfriamentos rápidos mantêm a estrutura obtida, deixando as pastilhas sempre nas mesmas condições iniciais e, assim, os resultados tornam-se reproduzíveis.

A Tabela 9 apresenta o tratamento térmico de reutilização de dosímetros comerciais e o tratamento encontrado para as pastilhas do presente trabalho. Nota-se que o tratamento utilizado é algo bastante particular para cada material e depende de variáveis como da curva de emissão TL do composto. Considerando os materiais apresentados na tabela, observa-se que quatro deles devem passar por tratamentos térmicos que empregam mais de uma temperatura, como no caso do LiF:Mg,Ti. Os tratamentos encontrados para os boratos, no neste trabalho, são mais simples e bastante eficazes, mantendo a reprodutibilidade dos materiais, e estão de acordo com os apresentados na literatura para os $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Tratamentos térmicos de reutilização dos dosímetros comerciais e para os materiais produzidos no presente trabalho, que estão identificados com asteriscos. (Adaptação de Furetta, 2003).

Material	Tratamento térmico de reutilização
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}^*$	1 h a 500 °C
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}^*$	1 h a 500 °C
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Li}^*$	1 h a 500 °C
LiF:Mg,Ti (TLD 100,600, 700)	1 h a 400 °C + 2 h a 100 °C ou 1 h a 400 °C + 20 h a 80 °C
LiF:Mg,Cu,P (GR-200A)	10 min a 240°C ou 15 min a 240°C
$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ (TLD-900)	1 h a 400 °C
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$	1 h a 400 °C + 16 h a 80 °C
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$	1 h a 500-600 °C
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$	30 min a 300 °C
$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$	30 min a 700 °C + 30 min a 800 °C ou 2h a 550 °C + 1 h a 400 °C

*Materiais desenvolvidos no presente trabalho

6.2.7 Reprodutibilidade

Foi verificada a reprodutibilidade do sinal TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$, sendo que os resultados são apresentados nas tabelas 10,11 e 12 , respectivamente. Deve-se ressaltar que os resultados apresentados nesta secção são para 10 pastilhas de cada lote, porém o teste foi realizado para todas as pastilhas produzidas.

Assim, de acordo com os critérios estabelecidos pela ISSO 12794:2000 (ISSO,2000), foram excluídas três pastilhas (3,4 e 10) do lote $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$. Nos lotes de pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,1\%}$ nenhuma foi excluída.

Tabela 10- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$

<i>Pastilha</i>	<i>L1 (μC)</i>	<i>L2 (μC)</i>	<i>L3 (μC)</i>	<i>Média (X)</i>	<i>Desvio Padrão (S)</i>	<i>C.V_h (%)</i>	<i>F_s</i>
1	$3,12 \cdot 10^7$	$3,17 \cdot 10^7$	$2,95 \cdot 10^7$	$3,08 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^6$	3,68	0,95
2	$3,15 \cdot 10^7$	$2,85 \cdot 10^7$	$3,32 \cdot 10^7$	$3,11 \cdot 10^7$	$2,31 \cdot 10^6$	7,62	0,97
3	$3,11 \cdot 10^7$	$2,20 \cdot 10^7$	$2,03 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^7$	$5,76 \cdot 10^6$	23,54	1,23
4	$2,86 \cdot 10^7$	$2,03 \cdot 10^7$	$2,56 \cdot 10^7$	$2,49 \cdot 10^7$	$4,22 \cdot 10^6$	16,99	1,21
5	$3,76 \cdot 10^7$	$3,25 \cdot 10^7$	$4,35 \cdot 10^7$	$3,78 \cdot 10^7$	$5,45 \cdot 10^6$	14,52	0,79
6	$3,11 \cdot 10^7$	$2,74 \cdot 10^7$	$3,18 \cdot 10^7$	$3,01 \cdot 10^7$	$2,38 \cdot 10^6$	7,90	1,00
7	$4,05 \cdot 10^7$	$3,57 \cdot 10^7$	$3,53 \cdot 10^7$	$3,72 \cdot 10^7$	$2,88 \cdot 10^6$	7,74	0,81
8	$2,09 \cdot 10^7$	$2,74 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^7$	$2,43 \cdot 10^7$	$3,25 \cdot 10^6$	13,41	1,24
9	$2,74 \cdot 10^7$	$2,09 \cdot 10^7$	$2,24 \cdot 10^7$	$2,36 \cdot 10^7$	$3,49 \cdot 10^6$	14,54	1,27
10	$3,10 \cdot 10^7$	$2,40 \cdot 10^7$	$3,50 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^7$	$5,54 \cdot 10^6$	18,48	1,00

Tabela 11- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$

<i>Pastilha</i>	<i>L1 (μC)</i>	<i>L2 (μC)</i>	<i>L3 (μC)</i>	<i>Média (X)</i>	<i>Desvio Padrão (S)</i>	<i>C.V_h (%)</i>	<i>F_s</i>
1	$5,0 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^6$	8,5	1,1
2	$5,5 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^6$	5,6	1,0
3	$5,5 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$	$0,7 \cdot 10^6$	1,0	0,1
4	$5,2 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^6$	6,6	0,1
5	$5,4 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$0,1 \cdot 10^6$	2,2	0,1
6	$5,1 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$0,1 \cdot 10^6$	2,0	1,0
7	$5,3 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^7$	$0,2 \cdot 10^6$	2,9	1,0
8	$4,8 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$	$0,2 \cdot 10^6$	4,0	1,0
9	$5,5 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^6$	6,8	1,0
10	$5,3 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$0,2 \cdot 10^6$	3,4	1,0

Tabela 12- Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$

<i>Pastilha</i>	<i>L1 (μC)</i>	<i>L2 (μC)</i>	<i>L3 (μC)</i>	<i>Média (X)</i>	<i>Desvio Padrão (S)</i>	<i>C.V_h (%)</i>	<i>F_s</i>
1	$2,1 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	$2,46 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^5$	12,6	2,0
2	$5,6 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$	$5,17 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$	7,3	1,0
3	$5,4 \cdot 10^6$	$5,2 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^6$	$5,53 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^5$	7,5	0,9
4	$7,8 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^6$	$7,30 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	6,3	0,7
5	$3,2 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^6$	$3,63 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^5$	10,4	1,4
6	$3,6 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$	$3,43 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^5$	8,4	1,5
7	$8,1 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^6$	$8,39 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^5$	3,0	0,6
8	$3,5 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$	$3,72 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^5$	6,5	1,3
9	$4,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$4,56 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^5$	5,0	1,1
10	$6,4 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$6,54 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^5$	6,0	0,8

O segundo critério de selecionamento utilizado leva em consideração as pastilhas que apresentam comportamento TL dentro do intervalo de variação $X \pm 1S$, onde X é o valor médio da leitura TL das 10 pastilhas do lote e S é o desvio padrão. Esse teste também é denominado de homogeneidade do lote. Através desse critério foram excluídas as pastilhas 5, 7 e 9 do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ [Figura 49] e 1 e 3 do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e 1,4 e 7 do lote de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ [Figura 50 (a) e (b)].

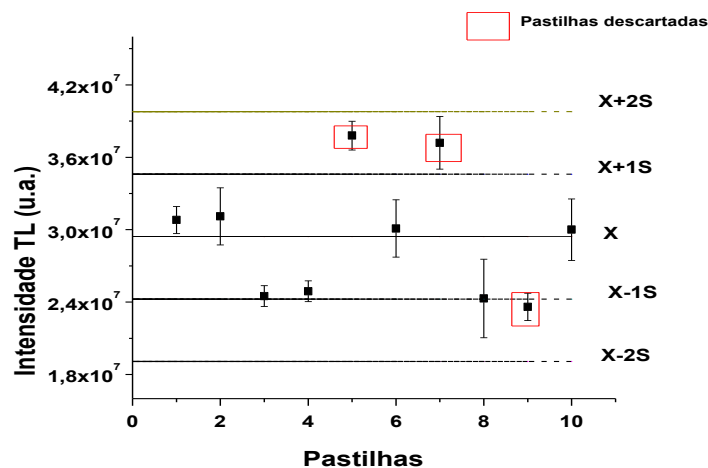


Figura 49- Reprodutibilidade TL das pastilhas $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ irradiadas com 10 Gy de radiação gama (^{60}Co).

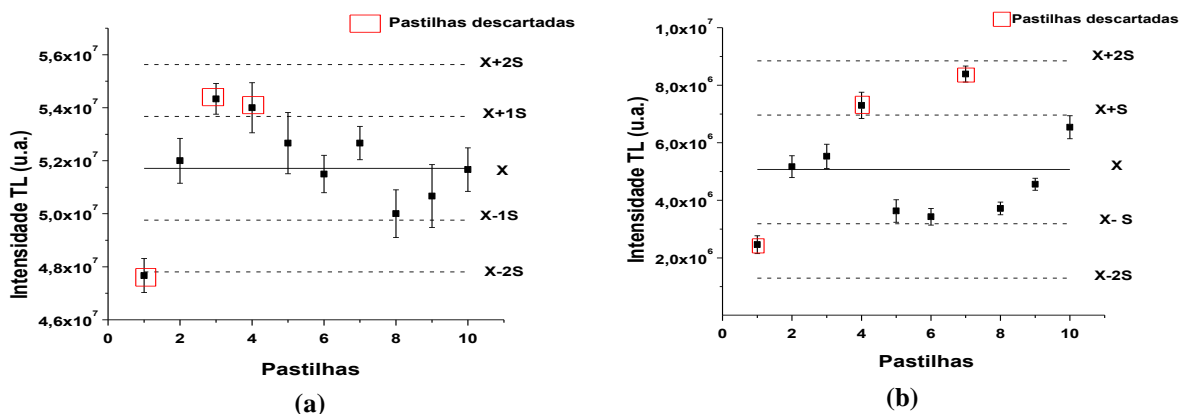


Figura 50– Reprodutibilidade das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ irradiadas com 10 Gy de radiação gama (^{60}Co).

6.2.8 Dependência da intensidade TL com a dose

Antes da análise da curva dose-resposta TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ foi observada a dependência energética das amostras para as energias de radiação gama de ^{137}Cs (0,66 MeV) e de ^{60}Co (1,25 MeV). Para o teste, as pastilhas foram irradiadas com uma dose absorvida de 1 Gy em cada fonte de radiação gama distinta. A resposta TL das pastilhas foi bastante semelhante para ambas as energias, com variação máxima de 10% entre as intensidades. Tal comportamento já era esperado, uma vez que nesse intervalo de energia (0,02-30 MeV) o efeito Compton é predominante, considerando-se o Z_{eff} das amostras (BOS, 2001). A Figura 51 apresenta curvas de emissão TL típicas de pastilhas irradiadas com 1 Gy de radiação gama dessas duas fontes.

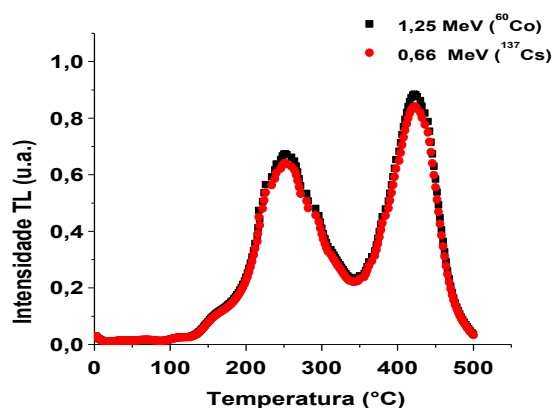


Figura 51– Curva de emissão TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ após irradiação com 1 Gy de radiação gama de Co-60 e de Cs-137 .

A resposta TL em função da dose absorvida, ou curvas dose-resposta foi obtida para os compostos com maior sensibilidade, que foram $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$. Para obtenção dos dados para a curva a dose-resposta do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$, foi utilizado o 1º pico de emissão TL, localizado em 250 °C [Figura 52 (a)], por ser considerado um pico com maior estabilidade térmica.

O pico de emissão TL em 420 °C do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ não é adequado para a estimativa de dose absorvida por estar localizado em região de temperatura alta, podendo ser afetado por fatores como redução da eficiência luminescente dos centros responsáveis pelas emissões TL. Tal redução deve-se a um aumento da probabilidade de transições não radiativas, com aumento da temperatura do material e pela influência da radiação infravermelha emitida pela prancheta metálica onde é posicionada a pastilha durante a leitura TL quando são alcançadas altas temperaturas (ANTON e LIBOWITZKY, 2004 ; McKEEVER, 1985).

Para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ [Figura 53(a)] e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ [Figura 54 (a)], os picos TL utilizados para obtenção da curva dose-resposta foram os com intensidade máxima em 290 e 360 °C, respectivamente. Cada ponto da curva dose-resposta representa o valor médio de 5 leituras TL das pastilhas, calculadas a partir da área embaixo do pico de emissão de interesse, para a respectiva dose absorvida.

A curva dose-resposta do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ pode ser dividida em três regiões, considerando-se a sua declividade [Figura 52 (b)]. A reta tracejada, com inclinação em $\theta = 45^\circ$, apresentada na Figura 52 (b) é um indicativo de comportamento linear, inclinações da curva que definem ângulos com abcissa acima ou abaixo de $\theta = 45^\circ$ indicam comportamento supra e de sublinearidade, respectivamente. A primeira região é de linearidade e está

localizada entre 0,01 e 100 Gy, o que indica um crescimento proporcional da emissão TL em função da dose absorvida. Essa região de linearidade é ideal para aplicabilidade dos compostos como dosímetros (BOS, 2001; AZORIN, 2014). A segunda região, localizada entre 100 e 800 Gy, é caracterizada por um rápido crescimento TL em função da dose e é denominada de supralinear [Figura 52 (b)]. O comportamento da curva dose-resposta é bastante específico para cada material; porém, para altas doses de radiação, o aparecimento de efeitos não lineares (sub e supralinearidade) em função da dose são bastante comuns.

Como no caso aqui avaliado ainda não há saturação da resposta TL, as pastilhas podem ser utilizadas para medição de doses entre 100 e 800 Gy (McKEEVER, 1985; HOROWITZ, 1984; PROKIC, 1986). Na terceira região da curva dose-resposta do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$, acima de 800 Gy, é observada a saturação da resposta TL, que fisicamente pode estar associada tanto ao preenchimento de todas as armadilhas, durante a irradiação, quanto aos danos causados pela irradiação com doses altas à estrutura cristalina do material (HOROWITZ, 1981).

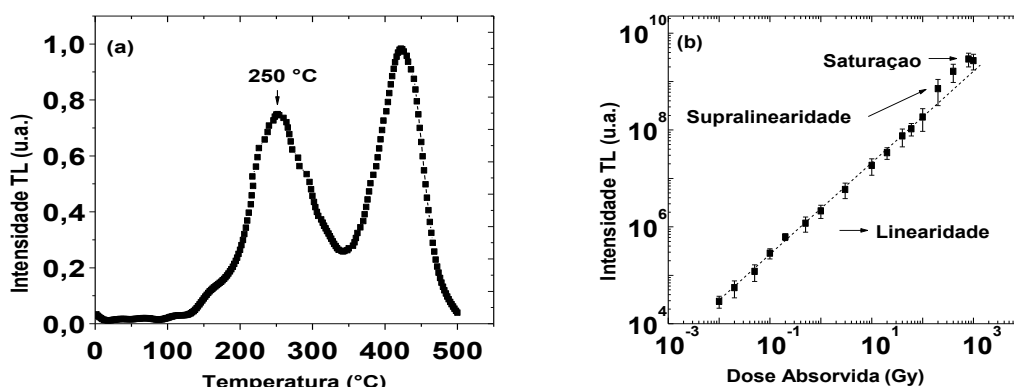


Figura 52 – (a) Curva de emissão TL típica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$. (b) Curva dose-resposta das pastilhas, relativa à intensidade máxima do pico em 250 °C, quando irradiadas com radiação gama de ^{137}Cs (0,01 a 1 Gy) e ^{60}Co (3 Gy a 1 kGy). As retas tracejadas indicam um comportamento linear.

Os fenômenos físicos que causam o aparecimento das regiões de sub e supralinearidade na curva dose-resposta dos materiais estão associados a processos competitivos de captura de carga em armadilhas durante o processo de irradiação e de aquecimento dos materiais (CAMERON *et al.*, 1968; RODINE e LAND, 1971).

No caso do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ é observado, na primeira região, um comportamento linear da intensidade do pico TL em função da dose entre 1 e 30 Gy. Entre 30 e 800 Gy, segunda região, observa-se um comportamento sublinear, e acima de 800 Gy, na terceira região, é observada a saturação [Figura 53 (b)]. Sendo assim, exposições à radiação gama para as energias empregadas aqui, as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ respondem mais

adequadamente para dosimetria no intervalo de dose de 0,01 a 800 Gy, e as de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ entre 1 e 800 Gy.

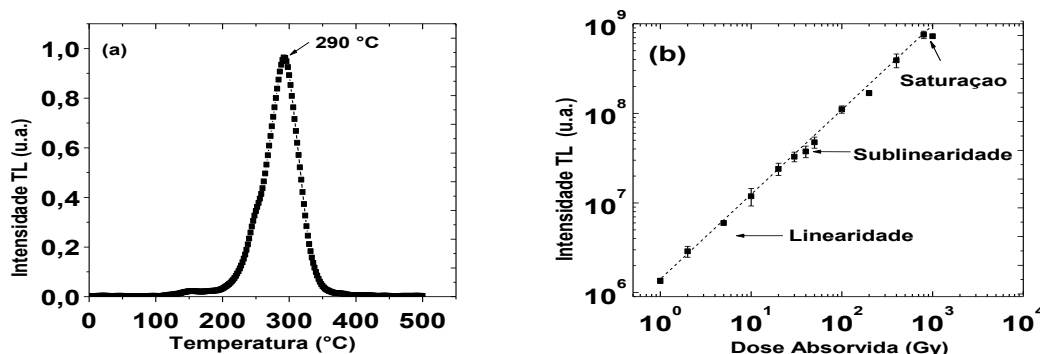


Figura 53- (a) Curva de emissão TL típica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$. (b) Curva dose-resposta do pico TL em 290 °C após irradiação com ^{60}Co (1 Gy a 1 kGy). A reta tracejada indica um comportamento linear.

A curva dose-resposta do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ apresenta comportamento linear entre 1 e 20 Gy, sublinear entre 20 e 100 Gy e acima de 100 Gy é observada saturação do sinal TL [Figura 54 (b)]. O comportamento sublinear e de saturação precoce do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$, pode estar associado à temperatura de intensidade máxima do pico de emissão TL do material.

Como descrito na secção 6.2.3, o processo de recombinação de cargas leva o centro luminescente, responsável pelas emissões TL, a um estado excitado, que pode retornar ao estado fundamental por meio de transições radiativas (emissões luminescentes) ou não radiativas (fônons). A eficiência luminescente ou quântica de um centro luminescente é relacionada com as probabilidades de ocorrência das transições radiativas e não radiativas, que estão diretamente ligadas à temperatura do sistema (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Em temperatura ambiente (T_{amb}) a eficiência é máxima, ou seja, os centros luminescentes retornam ao estado fundamental através de emissão de fótons de luz. Em temperaturas altas, há um aumento da probabilidade de ocorrência de transições não radiativas.

Como o principal pico de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ está localizado em 360 °C, a probabilidade de ocorrência de transições não radiativas nessa região é bastante significativa, e essas transições podem ser responsáveis pela alteração da sensibilidade TL do material, induzindo comportamentos sublineares da curva dose-resposta.

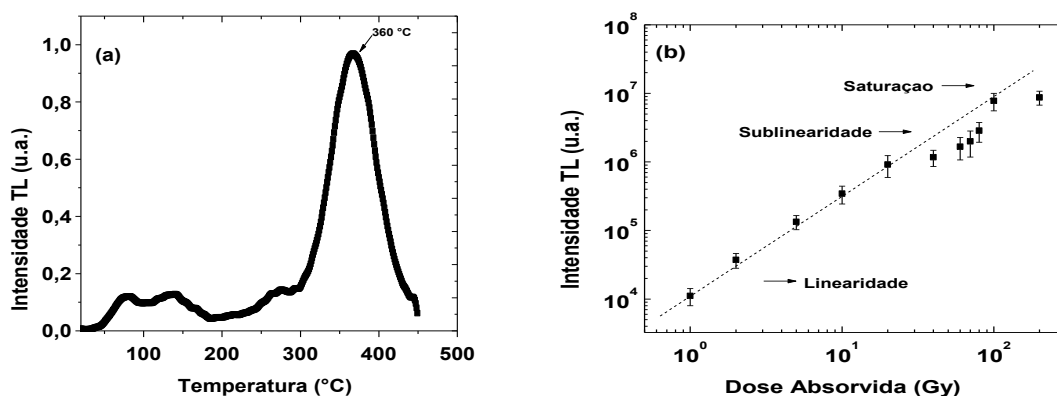


Figura 54 – (a) Curva de emissão TL típica do MgB₄O₇:Nd_{0.5%}, Li_{0.1%}. (b) Curva dose-resposta do pico TL em 360 °C após irradiação com ⁶⁰Co (1 a 200 Gy). As retas tracejadas indicam um comportamento linear.

Os dosímetros comerciais, como o LiF:Mg,Ti e o LiF:Mg,Cu,P, apresentam linearidade de resposta TL no intervalo de 1 μGy a 10 Gy (BOS, 2001), enquanto o MgB₄O₇:Dy apresenta linearidade para faixa mais ampla, conforme resultados da literatura.

Os primeiros microcristais de MgB₄O₇:Dy apresentaram comportamento linear de 5×10^{-5} até 50 Gy (PROKIC e BOTTER, 1993), o MgB₄O₇:Mn apresenta linearidade da resposta TL à dose de 10^{-4} até 45 Gy (PROKIC, 1993) e o MgB₄O₇:Tb entre 1 e 10 Gy (KAWASHIMA *et al.*, 2014). Para as amostras de MgB₄O₇:Dy,Li e MgB₄O₇:Dy,Na tem-se linearidade no intervalo de 1 μGy a 40 Gy, e para o MgB₄O₇:Dy,Ca,Na, entre 10^{-5} e 5×10^2 Gy. Os nanocristais de MgB₄O₇:Dy apresentaram comportamento linear apenas para regiões de doses altas, entre 10 Gy e 5 kGy. Como pode ser observado, o comportamento da curva dose resposta é algo particular para cada composto e está intrinsecamente relacionado a fatores como o tipo de dopante, a síntese de produção e o tamanho de grão dos cristais (HOROWITZ, 1981).

6.2.9 Sensibilidade

A sensibilidade TL descrita através da intensidade do sinal TL, por unidade de massa do dosímetro, e por unidade de dose absorvida ($\text{TL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1}$) das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, produzidas neste trabalho, foram comparadas com a do dosímetro comercial TLD-100 ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$), após serem irradiadas com doses absorvidas no intervalo de 20 a 100 mGy (gama de ^{137}Cs). Os resultados indicam que as sensibilidades TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ são três e sete vezes maiores, respectivamente, que a do TLD-100 [Figura 55].

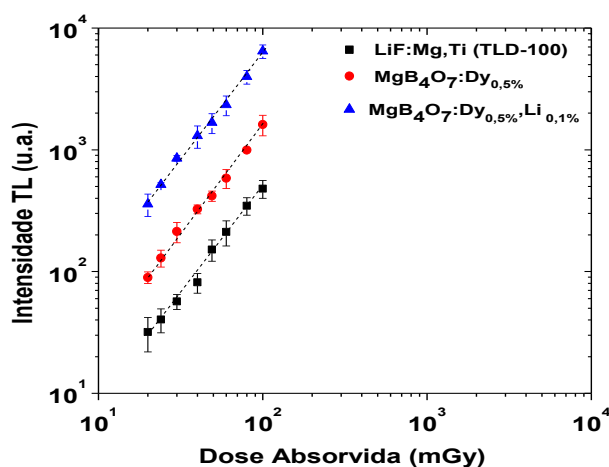


Figura 55-- Sensibilidade TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e do dosímetro comercial TLD-100 quando expostos à radiação gama de ^{137}Cs .

A sensibilidade relativa das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, são apresentadas na Tabela 13 juntamente com os valores encontrados na literatura para alguns compostos TL. As pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ produzidas anteriormente por síntese de precipitação (Souza *et al.*, 2014) apresentam sensibilidade cerca de 5, 15 e 35 vezes menores que a do TLD-100, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, respectivamente.

Deve-se enfatizar que a sensibilidade TL depende da resolução espectral da fotomultiplicadora da leitora TL utilizada. Algumas leitoras TL como, por exemplo, a leitora Alnor Dosacus apresenta maior eficiência quântica na região do verde e amarelo (490- 590 nm), que é a região de emissão do Dy^{3+} , o que justifica a maior sensibilidade TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ quando avaliados em tal leitora [Tabela 13].

Toda a caracterização TL do trabalho foi realizada utilizando-se as leitoras da marca Harshaw Bicron (3500 e 5500), que apresentam eficiência quântica máxima na região do azul

(440 a 500 nm). A tabela 13 mostra a sensibilidade relativa dos dosímetros comerciais e das pastilhas produzidas no trabalho.

Tabela 13 - Sensibilidade relativa ao TLD-100 para alguns dosímetros comerciais e para os $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ produzidos no presente trabalho (PROKIC, 2000; SOUZA *et al.*, 2014)

Material	Sensibilidade TL relativa ao TLD -100	
	Leitora Harshaw	Leitora Alnor Dosacus
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$	6	15
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$	12	40
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	19	57
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb,Li}$	2	--
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn,Li}$	7	12
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ *	7	--
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ *	3	--
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$	0,2	--

*Materiais produzidos no presente trabalho

6.2.10 Análise dos parâmetros cinéticos

Com o intuito de extrair informações sobre processos cinéticos envolvidos na emissão TL dos materiais, foram determinados os parâmetros cinéticos das respectivas curvas de emissão dos materiais produzidos neste trabalho. Para extração dos parâmetros foi utilizado o método de forma de pico (MFP) e de ajuste de curva (MAC). Foram estimadas as energias de ativação (E), fatores de frequência (s) e ordens cinéticas (b) das armadilhas responsáveis pelas emissões TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.

Método de forma de pico (MFP)

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos das curvas de emissão dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, as pastilhas foram previamente irradiadas com uma dose de 10 Gy de ^{60}Co e o sinal TL foi medido com taxa de aquecimento de 10 °C/s.

No MFP inicialmente deve ser estimado o fator geométrico (μ_g), que determina a ordem cinética. Foram obtidos os parâmetros cinéticos das curvas de emissão TL de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ para os picos localizados em 250 °C (523 K) e 420 °C (693 K). A figura 56 (a) mostra o 1° pico de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, com alguns dos coeficientes marcados para a execução do MFP. O fator encontrado para esse caso foi de $\mu_g=0,56\pm0,02$, o que implica em cinética de segunda ordem. Já o segundo pico de emissão TL, localizado em 420 °C (693 K), apresentou fator de $\mu_g = (0,50\pm0,04)$, que também é consistente com cinética de segunda ordem [Figura 56 (a)].

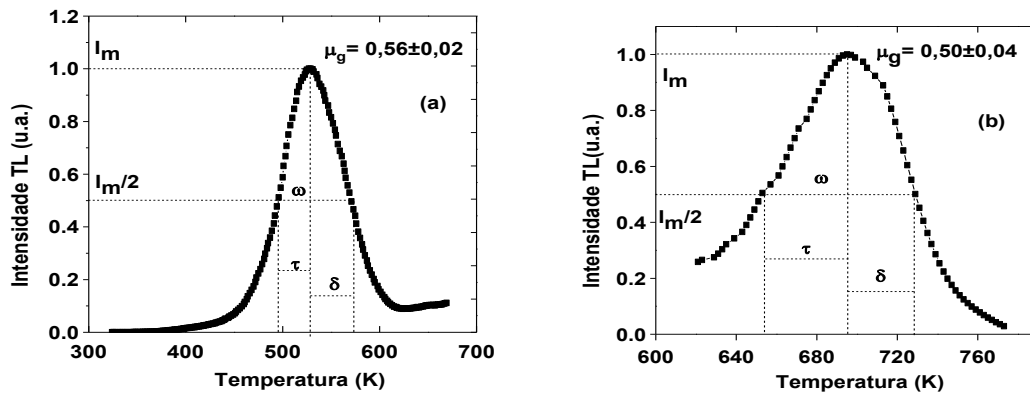


Figura 56 – (a) Picos TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em 250 °C (523 K) e 420 °C (693 K). (b). Na representação dos picos está informado o fator geométrico (μ_g), que caracteriza cinética do processo TL e os parâmetros geométricos (ω, τ, δ) utilizados para determinação do μ_g .

Os parâmetros cinéticos para a curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foram determinados para o pico em 290 °C (563 K). O μ_g obtido foi de $(0,44\pm0,03)$ que é consistente com a cinética de primeira ordem [Figura 57(a)]. Para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ [Figura 57 (b)], foi utilizado o pico em 367 °C (640 K), encontrando-se o μ_g igual a $(0,51\pm0,03)$, consistente com cinética de segunda ordem. A partir das ordens cinéticas (b), os fatores de frequência (s) e as energias de ativações das armadilhas (E) foram definidas, sendo mostradas na Tabela 14.

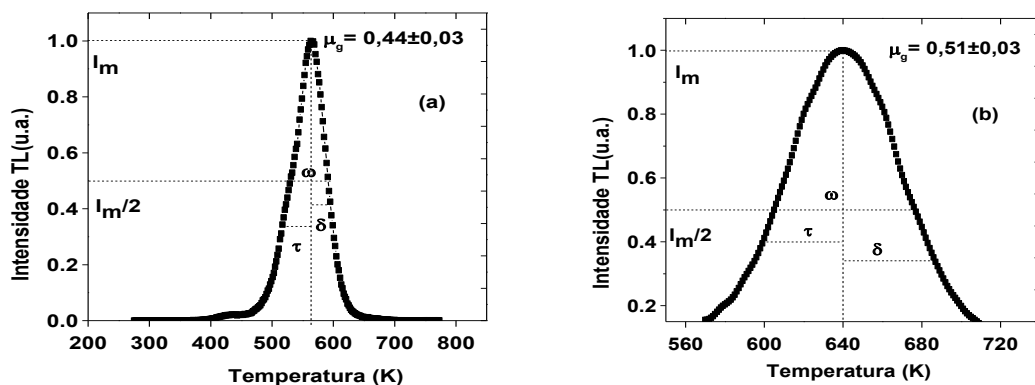


Figura 57- Pico TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em 290 °C (563K) (a) e do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em 367 °C (640K) (b). Na representação dos picos está informado o fator geométrico (μ_g), que caracteriza a cinética do processo de TL e os parâmetros geométricos (ω , τ , δ) utilizados para determinação de μ_g .

Método do Ajuste de Curva (MAC)

Para o MAC, as pastilhas também foram irradiadas com uma dose de 10 Gy de ^{60}Co e a intensidade TL foi avaliada com taxa de aquecimento de 10 °C/s. As curvas experimentais foram ajustadas por curvas teóricas obtidas para os casos de cinética de primeira ordem e de ordem geral. Nessa última, a ordem de cinética é definida com melhor ajuste.

Na Figura 58 (a) e (b), são mostrados os ajustes feitos para a cinética de primeira ordem e de ordem geral para o pico TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, localizado em 250 (523 K). Nesse caso, pode ser observado que o melhor ajuste de curva indica a cinética de ordem geral e o valor de b encontrado foi de $(2,31 \pm 0,03)$, que é muito próximo do esperado para cinética de segunda ordem.

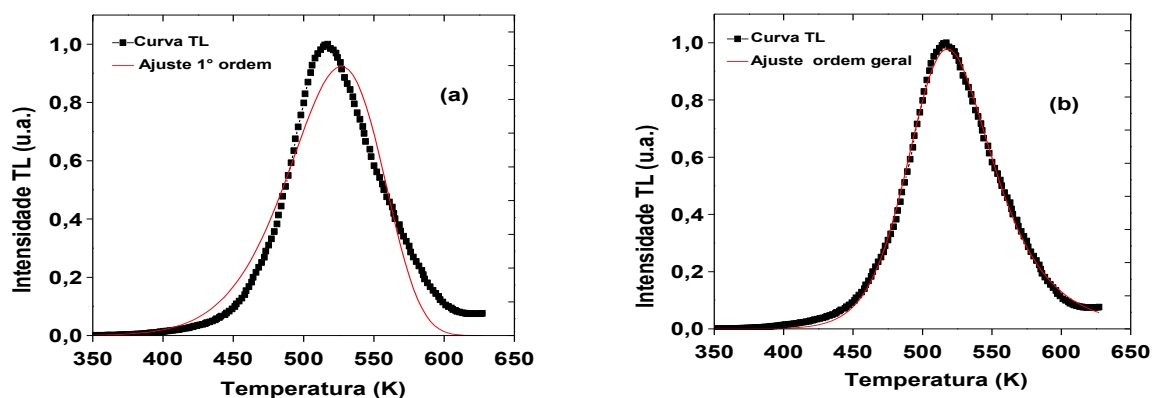


Figura 58– (a) Representação do método de ajuste da curva para o pico de emissão TL em 250 °C (523 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ supondo cinética de primeira ordem. (b) Ajuste do pico para ordem geral.

O ajuste para a cinética de primeira e de ordem geral para o segundo pico TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$, localizado em 420°C (693 K), apresentou resultados semelhantes [Figura 59 (a) e (b)]. O valor de b encontrado para o ajuste de ordem geral foi de $(1,08 \pm 0,02)$, que está bastante próximo ao de cinética de primeira ordem. Assim, pode-se considerar que o pico TL em 420°C apresenta tal cinética. Os ajustes para o pico localizado em 290 °C (563 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$ [Figura 60 (a) e (b)], também apresentaram resultados bastante similares entre si. Nesse caso o valor de b encontrado para a cinética de ordem geral foi de $1,19 \pm 0,02$, que também é bastante próximo ao de primeira ordem cinética, de modo que também pode-se considerar que esse pico apresenta cinética de primeira ordem. Para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%}, \text{Li}_{0.1\%}$, com pico em 367 °C (640 K), o melhor ajuste definiu a cinética do pico como de ordem geral, com valor de b igual a $1,65 \pm 0,01$ [Figura 61(a) e (b)].

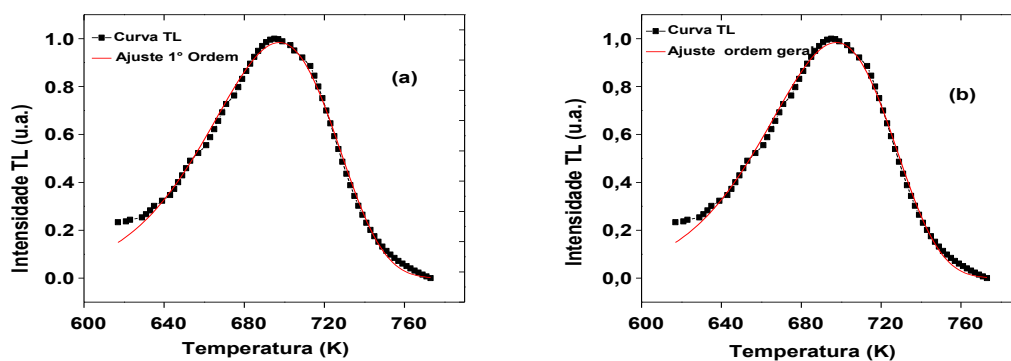


Figura 59 – (a) Método de ajuste da curva para o pico de emissão TL em 420 °C (693 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ supondo cinética de primeira ordem (b) Ajuste do pico para ordem geral.

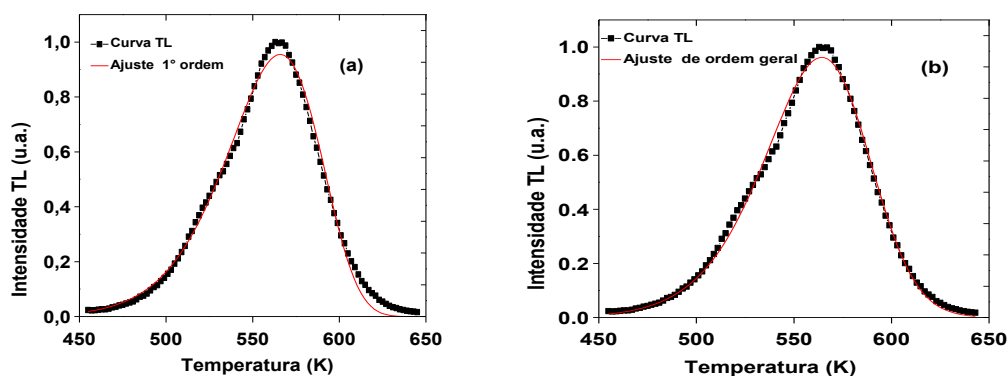


Figura 60– (a) Método de ajuste da curva para o pico TL em 290 °C (563 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ supondo uma possível cinética de primeira ordem (b) Ajuste do pico para ordem geral.

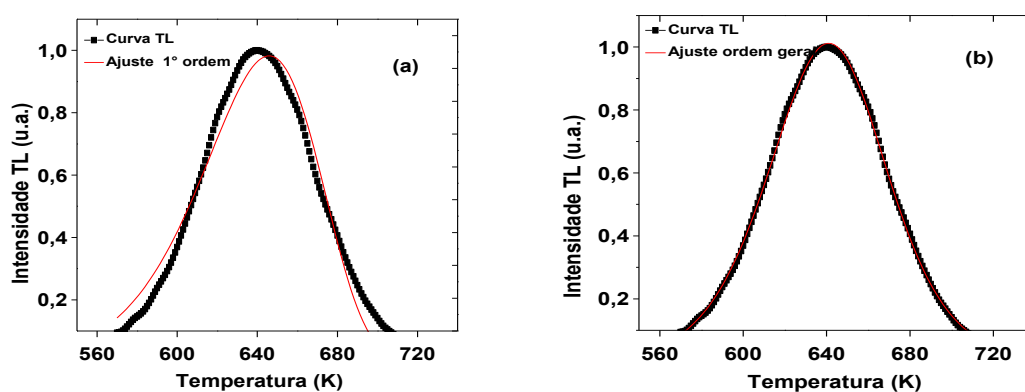


Figura 61 – (a) Método de ajuste da curva para o pico TL em 367 °C (640 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ supondo cinética de primeira ordem. (b) Ajuste do pico para ordem geral.

A tabela 14 apresenta uma síntese dos valores dos parâmetros cinéticos obtidos para os materiais $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ através do MFP e MAC.

Tabela 14- Parâmetros cinéticos (b, E e s), obtidos por MFP e MAC, dos picos TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd},\text{Li}$.

Amostra	Método	Temp. do pico (°C)	Ordem Cinética (b)	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s^{-1})
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MFP	250±1	Segunda	1,15±0,09	$(1,11\pm0,06)*10^{15}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MAC (primeira ordem) $R^2=0,95$	250±1	Primeira	0,67±0,02	$(0,87\pm0,08)*10^{15}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MAC (ordem geral) $R^2=0,99$	248±2	2,31±0,03	1,13±0,01	$(7,12\pm0,09)*10^{14}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MFP	420±3	Primeira	1,24±0,05	$(4,90\pm0,09)*10^{11}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MAC (primeira ordem) $R^2=0,99$	422±3	Primeira	1,28±0,01	$(5,56\pm0,09)*10^{12}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$	MAC (ordem geral) $R^2=0,99$	420±3	1,08±0,02	1,29±0,02	$(6,16\pm0,05)*10^{12}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$	MFP	290±2	Primeira	1,07±0,03	$(7,90\pm0,07)*10^{13}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$	MAC (primeira ordem) $R^2=0,99$	291±1	Primeira	0,97±0,09	$(5,60\pm0,07)*10^{13}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$	MAC (ordem geral) $R^2=0,99$	290±2	1,19±0,02	1,07±0,01	$(2,33\pm0,05)*10^{13}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd},\text{Li}$	MFP	367±3	Segunda	1,60±0,04	$(6,14\pm0,05)*10^{17}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd},\text{Li}$	MAC primeira ordem) $R^2=0,96$	368±2	Primeira	1,17±0,05	$(4,31\pm0,05)*10^{18}$
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd},\text{Li}$	MAC (ordem geral) $R^2=0,99$	370±3	1,65±0,01	1,60±0,09	$(5,14\pm0,05)*10^{14}$

Na Tabela 14 observa-se que os parâmetros cinéticos encontrados (b e E) por MFP e MAC para o pico TL em 250 °C do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ concordam entre si. Para esse pico, pelo MAC, foi encontrada a cinética de segunda ordem, com $b=(2,31\pm0,03)$, e $E=(1,13\pm0,01)$. Pelo MFP, esse pico apresenta também cinética de segunda ordem, com a energia de ativação $E = 1,13\pm0,01$.

Os parâmetros encontrados para o 2º pico TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, em 420 °C (693 K) por MFP, que foram $E = (1,24\pm0,05)$ e cinética de primeira ordem, estão em concordância com os parâmetros apresentados pelo MAC.

Os parâmetros encontrados por MFP e por MAC para o pico TL em 290 °C (563 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ também estão em concordância entre si. Por MFP o pico de emissão TL foi definido como de primeira ordem cinética, com $E=(1,07\pm0,03)$. Os valores encontrados por MAC para primeira ordem e ordem geral não apresentam diferenças significativas entre si [Figura 60(a) e (b)], de modo que, para o ajuste de primeira ordem cinética, foi encontrada $E = 0,97\pm0,09$ e para os ajustes de ordem geral foi encontrado $b=(1,19\pm0,02)$, que é aproximado ao que define primeira ordem, e $E = (1,07\pm0,01)$. Assim, pode-se afirmar que o pico segue a primeira ordem cinética.

O pico em 367 °C (640 K) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ apresentaram melhor ajuste para cinética de ordem geral, com $b = (1,65\pm0,01)$ e $E=(1,60\pm 0,09)$. Por MFP, foi definida cinética de segunda ordem com energia de ativação de $E=(1,60\pm0,05)$ [Figura 61 (b)]. Os valores obtidos levam a crer que o pico de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ apresenta cinética de segunda ordem.

6.3 Luminescência Oticamente Estimulada

A caracterização dos materiais à base de MgB_4O_7 com a técnica de LOE é um estudo inédito. A presente secção mostra o comportamento LOE dos materiais $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ quando previamente irradiados com radiação beta e estimulados oticamente. Foram analisadas as curvas de decaimento LOE, as curvas dose-resposta e os tipos de armadilhas que estão envolvidas no fenômeno LOE desses compostos.

6.3.1 Análises das curvas de LOE

A Figura 62 (a), (b) e (c) mostra os comportamentos das curvas de emissão LOE em função da dose absorvida de radiação beta para os boratos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$.

Para as análises LOE, as pastilhas foram estimuladas com LEDs azuis, através do modo LOE de onda contínua, durante 50 segundos. Os boratos apresentaram curva de decaimento LOE exponencial típica indicando que as armadilhas, oticamente ativas, estão sendo esvaziadas durante o estímulo.

As curvas LOE apresentam taxa de decaimento rápida, que também é descrita como componente rápida. No modelo simplificado para fenômeno LOE, a componente rápida é proveniente da recombinação direta entre os elétrons e buracos nos centros luminescentes, já o decaimento lento é devido ao processo de recaptura das cargas em armadilhas mais rasas antes do da recombinação, ocasionando o atraso no decaimento. Para a faixa de dose estudada (1 a 10 Gy), não são observadas alterações significativas nas taxas de decaimento LOE dos boratos.

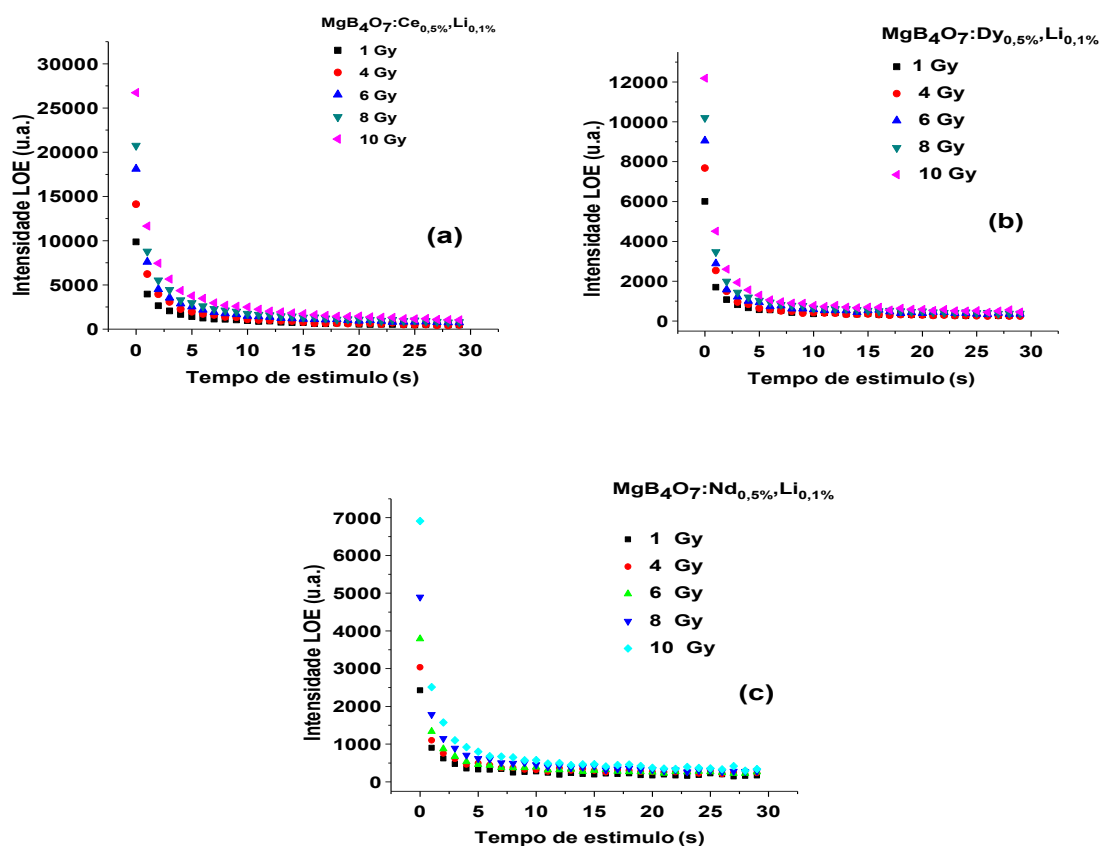


Figura 62- Curvas LOE das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ (a), $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ (b) e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ (c) em função do tempo de estímulo, após irradiação com $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (1 a 10 Gy).

Nota-se que dentre os três compostos estudados, o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ apresentou maior sensibilidade LOE [Figura 63], seguido pelo $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$, indicando que as armadilhas responsáveis pelo decaimento LOE do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ tem a maior secção de choque para fotoionização para luz empregada na estimulação ($\lambda = 420 - 500 \text{ nm}$), ou seja, as armadilhas responsáveis pelas emissões LOE do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0.5\%},\text{Li}_{0.1\%}$ tem maior probabilidade de interação com as fontes de estímulo (YUKIHARA e McKEEVER, 2011; BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003; McKEEVER, 2001).

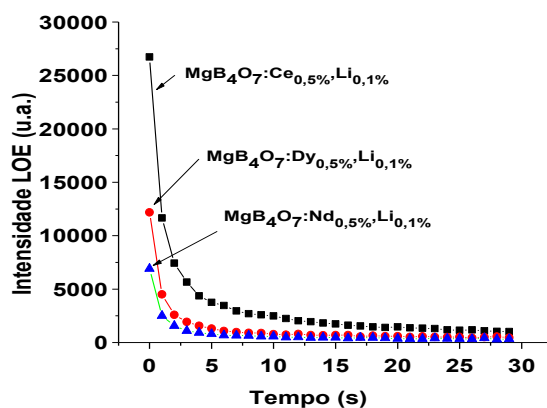


Figura 63– Comportamento LOE para os: $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, após irradiação com $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (5 Gy) e estímulo com LEDs azuis por 30 segundos.

6.3.2 Dependência da emissão LOE em função da dose

A Figura 64 mostra a intensidade LOE em função da dose absorvida ou curva dose-resposta das amostras. A curva dos materiais apresenta comportamento linear para o intervalo de 1 a 10 Gy. Os resultados indicam a potencialidade dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ para dosimetria através da técnica LOE, principalmente em aplicações que envolve altas doses de radiações.

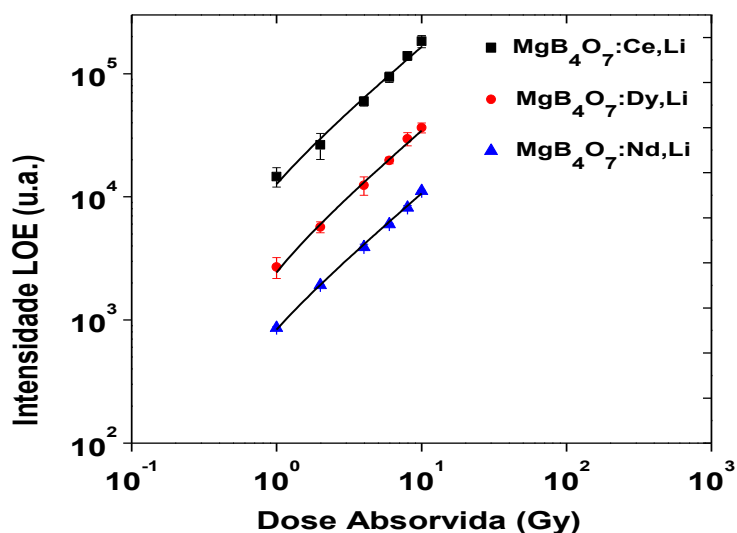


Figura 64- Resposta LOE dos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ em função da dose absorvida (1-10 Gy), para irradiação com radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) e estímulo através de LOE de modo contínuo.

6.3.3 Método de aquecimentos parciais e de limpeza parcial das armadilhas

Os métodos de aquecimento e limpeza parcial das armadilhas são técnicas alternativas com o intuito de investigar quais os tipos de armadilhas e centros de recombinação que estão envolvidas no fenômeno LOE e se há uma correlação com as armadilhas que dão origem ao fenômeno TL para os compostos.

Inicialmente foram investigados, através da limpeza parcial das armadilhas, se os estímulos óticos provocam alterações nas curvas de emissão TL das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$. Para isso as pastilhas foram irradiadas com doses de 5 Gy de radiação beta, em seguida foram estimulados oticamente, com LEDs azuis, por tempos variados (de 1 a 200 s) e por fim foram feitas as leituras TL dos dosímetros.

A Figura 65 (a) mostra as curvas TL, antes e após os estímulos óticos. As irradiações, os estímulos óticos e as medições TL foram feitas sequencialmente. De acordo com a Figura 65 (b) e a Figura 66 (b), nota-se que com o aumento do tempo do estímulo ótico (LED azul) de 1 a 200 segundos, há redução significativa na intensidade do pico de emissão TL dos compostos, cerca de 95 %, indicando que as armadilhas que contribuem para emissões TL dos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ são fortemente afetadas pelos estímulos óticos com LEDs azuis, ou seja, apresentam alta secção de choque para fotoionização.

Nota-se também um pequeno deslocamento do pico de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, para regiões de altas temperaturas, à medida que o tempo dos estímulos óticos é aumentado, o que sugere que a curva de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, pode ser composta pela sobreposição de picos.

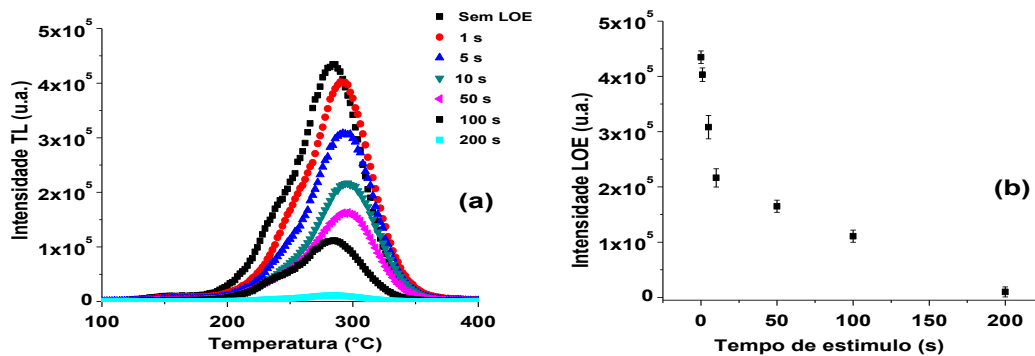


Figura 65- (a) Curvas de emissão TL, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, obtidas após a irradiação com uma dose de 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$); primeiramente, a curva foi obtida sem estímulo ótico prévio e as curvas subsequentes foram obtidas após estímulo ótico (b) Redução a intensidade LOE em função do tempo de estímulo ótico.

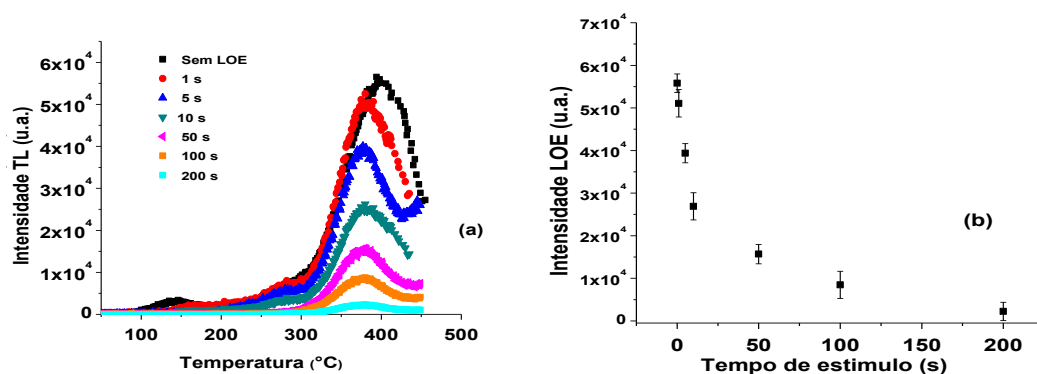


Figura 66- (a) Curvas de emissão TL, do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, obtidas após a irradiação com uma dose de 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$); primeiramente, a curva foi obtida sem estímulo ótico prévio e as curvas subsequentes foram obtidas após estímulo ótico (b) Redução da intensidade LOE em função do tempo de estímulo ótico.

Para a análise do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ foi utilizado o método de aquecimentos parciais, onde os compósitos foram irradiados, em seguida pré-aquecidos com temperaturas de 50 a 300 °C, utilizando taxa de aquecimento controlada de 10 °C/s e resfriamento livre até a temperatura ambiente. A Figura 67 (a) mostra os resultados obtidos, onde pode ser observado que o sinal LOE é essencialmente constante para as amostras que não foram pré-aquecidas e para as pré-aquecidas até 50 °C, sugerindo que não há armadilhas rasas contribuindo para o sinal LOE. O maior decaimento do sinal LOE do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ ocorre no intervalo de 100 °C e 300 °C, onde as armadilhas responsáveis pelo sinal LOE são termicamente esvaziadas [Figura 67 (b)].

Vale ressaltar que o pico de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ (250 °C), está posicionado justamente entre a faixa de temperatura em que ocorre o esvaziamento térmico total das armadilhas óticamente ativas.

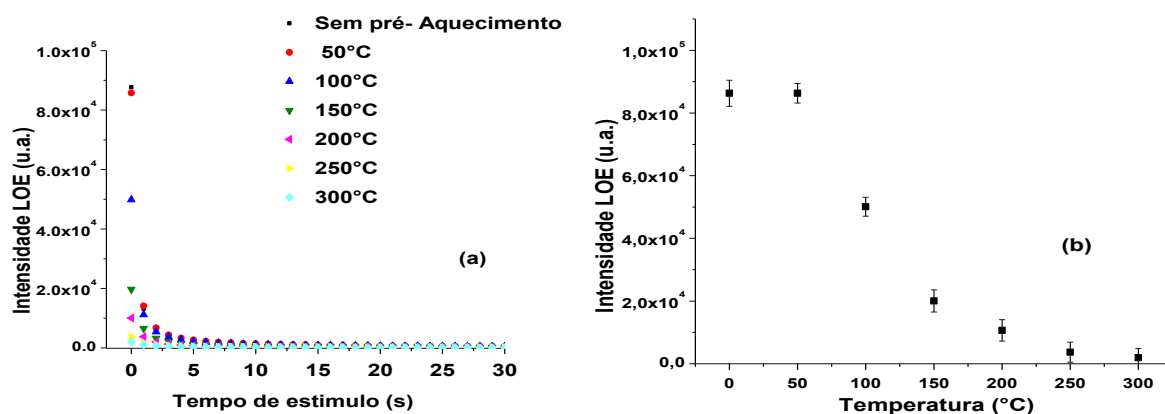


Figura 67 - (a) Resposta LOE das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ após aquecimentos parciais entre 50 °C e 300 °C. (b) Decaimento do sinal LOE das amostras em função da temperatura de pré-aquecimento.

Os resultados encontrados para os boratos ($\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$) sugerem que as armadilhas e as centros de recombinações que dão origem ao fenômeno LOE estão correlacionadas com as armadilhas que dão origem ao fenômeno TL dos compostos.

7. CONCLUSÕES

O presente capítulo sumariza os principais resultados desse trabalho, que teve como meta a caracterização estrutural, ótica e o estudo da TL e LOE dos compostos à base de MgB_4O_7 . Ao final são discutidas as perspectivas do trabalho para futuras análises.

7.1 Principais conclusões

Com as análises térmicas e as de DRX foi possível determinar a temperatura e o tempo adequado para formação de fase do MgB_4O_7 por síntese de estado sólido, que foi de 900 °C durante 7 horas. Os difratogramas das pastilhas de MgB_4O_7 mostram que o processo de prensagem do pó e a sinterização não alteram a cristalinidade do material. Os resultados de DTA/TG das pastilhas sinterizadas indicam que não há perda de massa durante o tratamento térmico de reutilização em análises TL ou LOE, que deve ocorrer a 500 °C por uma hora. Essa temperatura de reutilização foi definida considerando-se também o menor sinal TL residual após tratamento térmico. Os resultados confirmam o sucesso da síntese de estado sólido para a preparação dos compostos.

As imagens de MEV do pó de MgB_4O_7 obtido após a calcinação de 900 °C por 7 horas indicam que os grãos do material apresentam morfologia irregular. As imagens também mostraram redução dos poros das superfícies das pastilhas após a sinterização em 950 °C por 2 horas.

Os resultados de RL indicam que o composto MgB_4O_7 não dopado não apresenta emissão na região entre UV e IV. Os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ mostram emissões típicas das transições eletrônicas do Dy^{3+} . Os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ apresentaram uma larga banda de emissão na região UV, que é atribuída às transições do Ce^{3+} . Para os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ não foram observadas emissões na região UV e IV, fato este que requer maiores investigações. Vale ressaltar aqui que a introdução do codopante Li no $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ aumentou o sinal RL desses compostos.

A intensidade TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ é fortemente influenciada pelas sinterizações. A emissão TL mais intensa foi observada após a sinterização da pastilha a 950 °C por 2 horas. O fenômeno foi atribuído a dois possíveis fatores: aperfeiçoamento das propriedades térmicas e óticas das pastilhas com o aumento da temperatura de sinterização, devido à redução dos poros e ao acréscimo da concentração de vacâncias na rede cristalina com o aumento da temperatura de sinterização. As emissões TL mais intensas dos compostos

MgB₄O₇:Dy, MgB₄O₇:Ce e MgB₄O₇:Nd foram exibidas com 0,5 % de concentração de dopante em relação à massa do composto.

A curva TL do MgB₄O₇:Dy_{0,5%} apresentou dois picos localizados em 250 e 420 °C. Para o MgB₄O₇:Ce_{0,5%}, observou-se um pico em 290 °C. Para o composto MgB₄O₇:Nd_{0,5%} os picos TL apresentam-se em 78, 132 e 365 °C, sendo que o último foi o mais intenso. Os resultados TL e RL elucidaram o fenômeno TL dos compostos MgB₄O₇:Dy_{0,5%}, MgB₄O₇:Nd_{0,5%} e MgB₄O₇:Ce_{0,5%}, indicando que Ce³⁺, Dy³⁺ e o Nd³⁺ atuam como possíveis centros de recombinação na matriz do MgB₄O₇.

A incorporação do Li como codopante nas matrizes dos compostos MgB₄O₇:Dy_{0,5%}, MgB₄O₇:Ce_{0,5%} e MgB₄O₇:Nd_{0,5%} aumenta a sensibilidade das pastilhas em 4 vezes, sem alterar a estrutura da curva de emissão TL dos materiais. As pastilhas de MgB₄O₇:Dy_{0,5%} e MgB₄O₇:Dy_{0,5%},Li_{0,1%} apresentaram sensibilidade 3 e 7 maiores, respectivamente, que o TLD-100.

A curva dose-resposta do MgB₄O₇:Dy_{0,5%},Li_{0,1%} apresentou 3 regiões: a primeira, entre 0,01 e 100 Gy, que apresenta comportamento linear; a segunda região, entre 100 e 800 Gy, supralinear; e a acima de 800 Gy, comportamento de saturação do sinal TL. Para o MgB₄O₇:Ce_{0,5%},Li_{0,1%} é observada região linear entre 1Gy e 30 Gy; entre 30 Gy e 800 Gy a curva apresenta comportamento de sublinearidade e acima de 800 Gy é observada a saturação. Por último, o MgB₄O₇:Nd_{0,5%},Li_{0,1%} apresenta comportamento linear entre 1 Gy e 20 Gy, sublinear entre 20 Gy e 100 Gy e acima de 100 Gy é observada saturação do sinal TL.

Os parâmetros cinéticos estimados por MFP e por MAC apresentaram boa concordância, indicando que o 1° pico TL do MgB₄O₇:Dy_{0,5%},Li_{0,1%}, localizado em 250 °C, apresenta-se como de segunda ordem cinética, e que o 2° pico, em 420 °C, apresenta primeira ordem cinética. O pico em 290 °C do MgB₄O₇:Ce_{0,5%},Li_{0,1%} apresentou cinética próxima à primeira ordem. A emissão do pico TL mais intenso das pastilhas de MgB₄O₇:Nd_{0,5%},Li_{0,1%} apresentou cinética próxima à segunda ordem.

As análises LOE dos compostos MgB₄O₇:Dy_{0,5%},Li_{0,1%},MgB₄O₇:Ce_{0,5%},Li_{0,1%} e MgB₄O₇:Nd_{0,5%},Li_{0,1%} indicaram que os tetraboratos apresentam alta secção de choque para fotoionização para os LEDs azuis, sendo que o MgB₄O₇:Ce_{0,5%},Li_{0,1%} apresentou maior intensidade LOE. Os métodos de aquecimentos parciais e limpeza parcial das armadilhas permitiram a identificação dos centros de captura de portadores de carga relacionados com as emissões LOE nos compostos.

7.2 Perspectivas

- (1) Utilizar técnicas mais sofisticadas como, por exemplo, de ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia fotoacústica e de fluorescência para investigar aspectos como: estado de valência dos íons na matriz do tetraborato e identificação de radicais e processos de formação de defeitos durante a irradiação e leitura TL dos tetraboratos;
- (2) Estudar o MgB_4O_7 sob diferentes condições de produção e irradiação;
- (3) Avaliação do *fading* dos materiais;
- (4) Investigação do comportamento LOE dos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}_{0,5\%}, \text{Li}_{0,1\%}$ quando expostos a diferentes faixas de dose;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN, C. E.; EDMUND, J. M.; DAMKJÆR, S. M. S. Precision of RL/OSL medical dosimetry with fiber-coupled Al₂O₃:C: Influence. *Radiat. Meas*, v. 45, p. 653-657, 2010.
- ANDERSEN, C.; MARCKMANN, C.; AZNAR, M.; BOTTER-JENSEN, L.; KJAR-ANISHIA, S.R.; M.T., JOSE; O., ANNALAKSHMI; RAMASAMY, V. Thermoluminescence properties of rare earth doped lithium magnesium. *J.Lumin*, v. 131, p. 2492–2498, 2011.
- ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M.T.; MADHUSOODANAN, U.; VENKATRAMAN, B.; B, G. AMARENDRA. Synthesis and thermoluminescence characterization of MgB₄O₇:Gd,Li. *Radiat. Meas*, v. 59, p. 15-22, 2013.
- ANTON, B; LIBOWITZKY,E. Spectroscopic methods in mineralogy. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. Florida: Saunders College, 1976.
- ATTIX, F. H. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry. Madison: Willey Interscience, 1968.
- AZORIN, J. Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications. An overview. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 83, p. 187–191, 2014.
- BAHL, S.; PANDEY, A.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; MOLOKANOV, A.G.; KUMAR, P. Synthesis and thermoluminescence characteristics of gamma and proton irradiated nanocrystalline MgB₄O₇:Dy,Na. *J.Lumin*, v. 134, p. 691–698, 2013.
- BHATT, B.C.; KULKARNI, M.S. Worldwide status of personnel monitoring using thermoluminescent (TL), Optically stimulated luminescent (OSL) and radiophotoluminescent (RPL) dosimeters. *International Journal of Luminescence and Applications*, v. 3, p. 6-10, 2013.
- BOS, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instrum. Methods*, v. 184, p. 3-28, 2001.
- BOS, A. J.; DORENBOS, P.; BESSIERE, A.; LECOINTRE, A.; BEDU, M.; BETTINELI, M.; PICCINELI, F. Study of TL glow curves of YPO₄ double doped with lanthanide ions. *Radiat. Meas*, v. 56, p. 1410-1416, 2011.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: Introdução à difração de raios-x em cristais. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE., A. G. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. Amsterdam: Elsevier, 2003.

BØTTER-JENSEN, L.; THOMSEN, K. J.; JAIN, M. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments. Radiat. Meas, v. 45, p. 253–257, 2010.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications. 2°. ed.: Kluwer Academic Publishers , 2004.

CAMERON, J.R.; SUNTHARALINGAM, N.; KENNEY, G.N. Thermoluminescence Dosimetry. Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 1968.

CAMPOS, L. L. Preparation of CaSO₄:Dy TL single crystals. J.Lumin, v. 28, p. 481–483, 1993.

CAMPOS, L. L.; FILHO, O. O. F. Thermoluminescent characterization of MgB₄O₇:Dy sintered pellets. Radiat. Prot. Dosim, v. 33, p. 111–113, 1990.

CAMPOS, L.L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. Cerâm, v.44, p. 244-251, 1998.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics. Wiley, 1997.

CHUNG, M. P. Handbook on Borates: Chemistry, Production, and Applications. Nova Science Publishers, 2010.

CNEN-COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Glossário de Segurança. Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN , 2015.

COMPTON , A.H. A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements. Phys Rev, v. 21, p. 483, 1923.

D'AMORIM, R. A. P. O; TEIXEIRA, M.I.; SOUZA, S.O.; SASAKI, J.M.; CALDAS, L.V.E Influence of Teflon agglutinator on TLD spodumene pellets. J.Lumin, v. 132 , p. 266–269, 2012.

DIEKE, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York: Interscience Publishers, 1968.

DIPASQUALE, G.; NOUET, P.; ROUZAUD, M.; DUBOULOZ, A.; MIRALBELL; R; ZILLI, T. In vivo quality assurance of volumetric modulated arc therapy for ano-rectal cancer with thermoluminescent dosimetry and image-guidance. Radiotherapy and Oncology, v. 111, p. 406–411, 2014.

DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds J.Lumin, v. 91, p. 155-176, 2000.

DORENBOS, P.; BOS, A. J. J. Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena. Radiat.Meas, v. 43, p. 139-145, 2008.

ESTRO. Practical Guidelines for the Implementation of In Vivo Dosimetry with Diodes in External Radiotherapy with Photon Beams (Entrance Dose). Brussels: ESTRO Booklet N°5, 2001.

FERNANDES, A.C.; OSVAY, M.; SANTOS, J.P.; HOLOVEY, V.; IGNATOVYCH, M. TL properties of newly developed lithium tetraborate single crystals. *Radiat. Meas*, v. 43, p. 476 – 479, 2008.

FURETTA, C. Handbook of Thermoluminescence. Rome: World Scientific Pub, 2003.

FURETTA, C.; PROKIC, M.; SALAMON, R.; KITIS, G. Dosimetric characterisation of a new production of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$ TL material. *Int. J. Appl. Radiat. Isotop*, v. 52, p. 293–250, 2000.

GALMARINI, S. Ceramics: Sintering and Microstructure. Work Practices “Ceramics Process”: TP3 Sintering, p. 1-15, 2011.

HOROWITZ, Y. S. The theoretical and microdosimetric basis of thermoluminescence and applications to dosimetry. *Phys. Med. Biol*, v. 26, p. 765, 1981.

HOROWITZ, Y. S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. Beersheva: v. 1, 1984.

HOLLER, F.J.; DOUGLAS A.S.; STANLEY R.C. Princípios de análise instrumental. Bookman, 2009.

ISO- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Individual Thermoluminescence Dosimeters for Extremities and Eyes. ISO 12794, 2000.

JAIN, M.; MURRAY, A. S.; BØTTER-JENSEN, L. Characterisation of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: Implication for dose measurements. *Radiat. Meas*, v. 37, p. 441–449, 2003.

JUNOT, D.O.; SANTOS, M. A.; CHANG, M.A.P.; SANTOS, M. A. C.; NUNES, L. A.O.; SOUZA, D.N. Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ as a thermoluminescent dosimeter. *Radiat. Phys. Chem*, v. 95, p. 119–121, 2014.

KAWASHIMA, Y.S.; GUGLIOTTI, C.F.; YEE, M.; TATUMI, S.H.; MITTANI, J.C.R. Thermoluminescence features of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ phosphor. *Radiat. Phys. Chem*, v. 95, p. 91-93, 2014.

KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KNOLL, G.F. Radiation detection and measurement. New York, *John Wiley & Sons*, 2000.

LOCHAB, S.P.; PANDEY, A.; SAHARE, P.D.; CHAUHAN, R.S.; N, SALAH .. Nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ for high dose measurement. *Phys. Stat. Sol.*, v. 204, p. 2416–2425, 2007.

- MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETTA, C. Thermoluminescence in Solids and its Applications. England: Nuclear Technology Publishing, 1989.
- MARINI, A.; VALENÇA, J.V.B.; PASSOS, R.A., SOUZA, S.O., CIOLINI, R., d'ERRICO, F. Production and characterization of H₃BO₃–Li₂CO₃–K₂CO₃–MgO glass. Radiat. Phys. Chem, v. 116, p. 92–94, 2015.
- MARTINS, S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Química Nova, v. 28, p. 111-117, 2005.
- McKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge Solid State Science Series, 1985.
- McKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. Nucl. Instr. and Meth, p. 29–54, 2001.
- McKEEVER, S. W. S. ; CHEN, R. Luminescence models. Radiat. Meas., v. 27, p. 625-661, 1997.
- McKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses. Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- McKEEVER, S. W. S.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. Phys. Med. Biol, v. 53, p. 351–R379, 2008.
- MIYAGAWA, S.; HIRANO, S.; SOMIYA, B; BULL, T. Phase relations in the system MgO-B₂O₃. Tokyo Inst. Technol., v. 108, p. 33-42, 1972.
- NASCIMENTO, L.F., VANHAVERE F., BOOGERS, E., VANDECASTEELE J., DE DEENE Y. Medical dosimetry using a RL/OSL prototype. Radiat. Meas, v. 71 , p. 359–363, 2014.
- NASCIMENTO, L. F; VANHAVERE, F.; KODAIRA, S; KITAMURA, H; VERELLEN, D.; DE DEENE, Y. Application of Al₂O₃:C+ fibre dosimeters for 290 MeV/n carbon therapeutic beam dosimetry. Radiation Physics and Chemistry, v. 115, p. 75-80, 2015.
- OKUNO, E. Radiação: Efeitos, Riscos e Benefícios. São Paulo: Harbra, 1998.
- PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. New York: Springer Science & Business Media, 2006.
- PEKPAK, E.; YILMAZ, A.; ÖZBAYOĞLU., G. An overview on preparation and TL characterization of lithium borates for dosimetric use. The Open Mineral Processing Journal, v. 3, p. 14-24, 2010.
- PORWAL, N.K.; KADAM, R.M.; SESHAGIRI, T.K.; NATARAJAN, V.; DHOBAL, A.R.; PAGE, A.G.. EPR and TSL studies on MgB₄O₇ doped with Tm: role of BO₃²⁻ in TSL glow peak at 470 K. Radiat. Meas , v. 40, p. 69–75, 2005.

PROKIC, M. Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ Sintered Thermoluminescent Dosimeters. *Nucl. Instrum. Methods*, v. 175, p. 83-85, 1980.

PROKIC, M. Magnesium borate in TL dosimetry. *Radiat.Prot. Dosim*, v. 17, p. 393–396, 1986.

PROKIC, M. $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ as a new TL dosemeter. *Radiat.Prot. Dosim* , v. 47, p. 191-193, 1993.

PROKIC, M. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors. *Appl. Radiat. Isot*, v. 52, p. 97-103, 2000.

PROKIC, M. Individual monitoring based on magnesium borate. *Radiat. Prot. Dosim*, v. 125, p. 247-250, 2007.

PROKIC, M.; BOTTER, J. Comparison of main thermoluminescent properties of some TL dosimeters. *Radiat.Prot. Dosim*, v. 47, p. 185-199, 1993.

RAO, M.R.; RAO, B.S.; RAO, N.P; OMAIAH, K; MURTHY, K.V.R. Thermoluminescence characteristics of MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ phosphors. *Indian Journal of Pure and Applied Physics* , v. 47, p. 456-458, 2009.

RODINE, E.T.; LAND, P.L. Electronic defect structure of single- crystal thorium dioxide by thermoluminescence. *Phys. Rev. B*, v. 4, p. 2701- 2724, 1971.

SHIVARAMU; RAMPRASATH, V. Effective atomic numbers for photon energy absorption and energy dependence of some thermoluminescent dosimetric compounds. *Nucl. Instrum. Meth. B* , v. 168, p. 294-304, 2000.

SOARES, C. G. National and international standards and calibration of thermoluminescence dosimetry systems. *Radiat.Prot. Dosim* , v. 101, p. 167-172, 2002.

SOMIYA, S. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties. Academic Press, 2013.

SOUZA, L.F.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.; SOUZA D.N. Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor. *Nucl. Instrum. Methods A*, v. 784, p. 9-13, 2015.

SOUZA, L.F.; VIDAL, R.M.; SOUZA, S.O.; SOUZA, D.N. Thermoluminescent dosimetric comparison for two different $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ production routes. *Radiat. Phys. Chem*, v. 104, p. 100-103, 2014.

STONEHAM, A. M. Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors. Oxford University Press, 2001.

SUBANAKOV, A.K.; BAZAROVA, Z.H.G.; NEPOMNYSHCHIKH, A.I.; PEREVALOV, A.V.; BAZAROV, B.G. Synthesis and characterization of dysprosium doped magnesium tetraborate. *Inorg. Mater.*, v. 50, p. 485–488, 2014.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A.R. Radioproteção e dosimetria. Rio de Janeiro: CNEN, 2003.

TURNER, J. F. Atoms Radiation and Radiation Protection. New York: wiley, 2007.

WENDLANT, W. W. Thermal Analysis. 3°. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1985.

WENDHAUSEN, P.A.P. ; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. Apostila de análises térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, E.D.; OLIVEIRA, L.C.; ORANTE-BARRO, V.R.; L.G., JACOBSON.; BLAIR, M.W. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. *J.Lumin*, v. 133, p. 203–210, 2013.

YUKIHARA, E. G.; McKEEVER, S. W. S. Optically Stimulated Luminescence , Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Ltd, 2011.

YUKIHARA, E.; MILLIKEN, E.; DOULL, B. Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by lanthanide doping. *J.Lumin*, v. 154, p. 251–259, 2014.

APÊNDICE

As incertezas das medidas

Os resultados obtidos no presente trabalho são apresentados juntamente com as incertezas do tipo A, que são calculadas através de análise estatística de um conjunto de medidas. No presente trabalho, os valores apresentados representam a média aritmética de uma série de **n** medidas (Equação 1), e a dispersão estatística dos valores da média foram obtidos pelo cálculo do desvio padrão da média (Equação 3).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

onde

\bar{x} é o valor médio;

n é o número de medições;

x_i é o valor medido.

$$\sigma = \mp \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

onde

σ é o desvio padrão.

$$\overline{\sigma_x} = \mp \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \mp \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

onde

σ é o desvio padrão do valor médio.

Produção Bibliográfica

Artigos publicados

SOUZA, L.F.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, D.N. Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor. Nucl. Instrum. Methods A, v. 784, p. 9-13, 2015.

SOUZA, L.F.; VIDAL, R.M.; SOUZA, S.O.; SOUZA, D. Thermoluminescent dosimetric comparison for two different MgB_4O_7 : Dy production routes. Radiat. Phys. Chem, v. 104, p. 100-103, 2014.

BELINATO, W.; SILVA, R. M. V.; SANTOS, W. S.; JUNOT, D. O.; **SOUZA, L. F.**; SOUZA, D. N. Adaptation and security validation of an irradiator suitable for use of cesium137 sources. EPJ Web of Conferences. , v.66, p.10016 ,2014.

Resumos publicados em anais de congressos

Asaro, M; Ciolini, R; d'Errico, F; Di Fulvio, A; **Souza, L.F**; Souza, S.O. Thermoluminescent pellets of MgB_4O_7 :Dy evaluated for neutron Dosimetry. Reunião de trabalho sobre física nuclear no Brasil, São Sebastiao (SP), 2013.

Souza, L.F; Vidal, R.M ; Souza, D.N. OSL and TL blue apatite from Brazil. 1th International Conference on Dosimetry and its Applications, Prague, 2013.

Souza, L.F; Vidal, R.M ; Souza, D.N; Susana, S; Thermoluminescent dosimetric comparison for two different production routes of MgB_4O_7 :Dy. 1th International Conference on Dosimetry and its Applications, Prague, 2013.

Souza L. F.; Santos M. A.C; . A.R; Cruz; Souza D. N.. Characterization of MgB_4O_7 :Nd for Thermoluminescent Dosimetry. 17th International Conference on Solid State Dosimetry, Recife (PE), 2013.

Souza, L.F.; Antônio; P.L., Caldas; L.V.E.; Souza, D.N.. Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as temperature sensor. 2014 Symposium on Radiation Measurements and Applications (SORMA XV), Michigan, EUA, 2014.

Junot, D., Souza, D.N.; **Souza, L.F.** Thermoluminescent analysis of rare earth (Tb^{3+} and Eu^{3+}) doped CaSO_4 crystal. Symposium on Radiation Measurements and Applications (SORMA XV), Michigan, EUA, 2014.

Souza, L.F., Souza, D. N. Dosimetric study of magnesium tetraborate doped with dysprosium for optically stimulated luminescence, 2015. 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Institute of Physics, University of Tartu.

Souza, L.F., Souza, D. N., Santos, William S., Silva, R. M. V., Belinato, W. Mass energy absorption coefficients and energy dependence for 20 KeV - 20 MeV photons, for magnesium tetraborate dosimeters using Monte Carlo Simulation, 2015. . 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Institute of Physics ,University of Tartu.